








METAL COMPLEXES

Patent number: WO2004081017
Publication date: 2004-09-23
Inventor: STOEDEL PHILIPP (DE); SPREITZER HUBERT (DE)
Applicant: COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE);
STOEDEL PHILIPP (DE); SPREITZER HUBERT (DE)
Classification:
- international: C07D213/30; C07D217/16; C07F15/00; C07D213/00;
C07D217/00; C07F15/00; (IPC1-7): C07F1/12;
C07F5/00; C07F15/00
- european: C07D213/30B; C07D217/16; C07F15/00N3
Application number: WO2004EP02393 20040309
Priority number(s): DE20031010887 20030311

Also published as:

 EP1603923 (A1)
 DE10310887 (A1)

Cited documents:

 DE10116962
 XP004028691
 XP002284929
 XP002284927
 XP002284928
more >>

Report a data error here

Abstract of WO2004081017

The invention relates to novel metal complexes. Said compounds are used as active components (= functional materials) in a series of different applications which can be attributed in the broadest sense to the electronics industry. The compounds according to the invention are described by structure 1 and formulae 1 to 82.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. September 2004 (23.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/081017 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 1/12,
5/00, 15/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002393

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. März 2004 (09.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 10 887.4 11. März 2003 (11.03.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STÖBEL, Philipp
[DE/DE]; Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE).
SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20,
68519 Viernheim (DE).

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb.
F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung: METALLKOMPLEXE

(57) Abstract: The invention relates to novel metal complexes. Said compounds are used as active components (= functional ma-
terials) in a series of different applications which can be attributed in the broadest sense to the electronics industry. The compounds
according to the invention are described by structure 1 and formulae 1 to 82.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige Metallkomplexe. Derartige Verbindungen sind als Wirk-
komponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektro-
nikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch die Struktur 1 und die
Formeln (1) bis (82) beschrieben.

WO 2004/081017 A1

Beschreibung

Metallkomplexe

Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d^8 -Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden.

Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung hierzu, ist die Verbesserung von Elektronentransportmaterialien und blauen Singulettemittern auf Basis von Metall-Chelatkomplexen, wobei hier insbesondere Aluminium- und Lanthan-Chelat-Komplexe von Interesse sind.

Eine weitere Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

In beiden Fällen muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Chelat-Komplexen bzw. Organo-Metall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse ist dies jedoch, vor dem Hintergrund der Seltenheit der Metalle, bei Ruthenium-, Osmium-, Rhodium-, Iridium- und Gold-Verbindungen.

In der Literatur wurden bis jetzt zwei grundlegende Bautypen von OLEDs, die Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzemitter als farbgebende Komponenten aufweisen, beschrieben:

Typ 1 hat üblicherweise den folgenden Schicht-Aufbau [am Bsp. einer OLED mit Phosphoreszenzemitter: M. E. Thompson et al., Proceedings of SPIE, 31.07 - 02.08.2000, San Diego, USA, Volume 4105, Seite 119 - 124]:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolien).
2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Lochtransport-Schicht (Hole-Transport-Layer; HTL): üblicherweise auf Basis von Triarylamin-Derivaten.
4. Emissions-Schicht (Emitter-Layer; EL): diese Schicht besteht entweder aus einem Fluoreszenzemitter bzw. Phosphoreszenzemitter oder einem Matrixmaterial, das mit dem Fluoreszenzemitter bzw. Phosphoreszenzemitter dotiert ist.
5. Elektronentransport-Schicht (Electron-Transport-Layer; ETL): meistens auf Basis von Tris(8-hydroxychinolinato)aluminium(III) (AlQ_3).
6. Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metallegierungen mit niedriger Austrittsfunktion verwendet, so z. B. Al-Li.

Typ 2 hat üblicherweise den folgenden Schicht-Aufbau [am Bsp. einer OLED mit Phosphoreszenzemitter: T. Tsutsui et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38, L 1502 - L 1504]:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolien).
2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Lochtransport-Schicht (Hole-Transport-Layer; HTL): üblicherweise auf Basis von Triarylamin-Derivaten.
4. Matrix- und Emissions-Schicht (Emitter-Layer; EL): diese Schicht besteht aus einem Matrixmaterial, z.B. auf Basis von Triarylamin-Derivaten, das mit dem Fluoreszenzemitter bzw. Phosphoreszenzemitter dotiert ist.
5. Elektronentransport-/Lochblockier-Schicht (Hole-Blocking-Layer, HBL): üblicherweise auf Basis von Stickstoff-Heterocyclen oder auf Basis von

Metallkomplexen, wie z.B. Bis(2-methyl-8-hydroxychinolino)-(4-phenylphenolato)aluminium(III) (B-AIQ₃).

6. Elektronentransport-Schicht (Elektron-Transport-Layer; ETL): meistens auf Basis von Tris(8-hydroxychinolino)aluminium(III) (AIQ₃).
7. Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metallegierungen mit niedriger Austrittsfunktion verwendet, so z. B. Al.

Es ist auch möglich, das Licht aus einer dünnen transparenten Kathode auszukoppeln. Diese Vorrichtungen werden entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch eingesiegelt, da sich i. d. R. die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verringert.

Die Kenndaten der oben beschriebenen OLEDs zeigen unter anderem folgende Schwachpunkte auf:

1. Die operative Lebensdauer ist in den meisten Fällen noch deutlich zu gering, was einer Einführung von OLEDs im Markt entgegen steht.
2. Aus den Effizienz - Helligkeits - Kurven geht hervor, daß die Effizienz mit steigender Helligkeit häufig stark abnimmt. Dies bedeutet, daß die in der Praxis notwendigen großen Helligkeiten nur über eine hohe Leistungsaufnahme erreicht werden können. Große Leistungsaufnahmen setzen aber große Batterieleistungen portabler Geräte (Mobile-Phones, Lap-Tops etc.) voraus. Außerdem kann die große Leistungsaufnahme, die zum großen Teil in Wärme umgesetzt wird, zur thermischen Schädigung des Displays führen.

Bei der oben erläuterten OLED-Vorrichtung wurden bzw. werden die oben genannten Funktionsmaterialien intensiv optimiert.

Seit einiger Zeit werden (pseudo)oktaedrische Metallkomplexe im weitesten Sinne als ETL (z.B. AIQ₃, s.: C. W. Tang et al., Applied Phys. Lett. **1987**, 51(12), 913), HBL (z.B. B-AIQ₃, s.: R. Kwong et al., Applied Physics Letters **2002**, 81(1), 162), als Matrixmaterial in der EL (z.B. B-AIQ₃, s.: C. H. Chen et. al., Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering **1998**, 3421(Display Technologies II), 78), als Singulett-Emitter (z.B. AIQ₃ und andere Komplexe, s.: S. Tokito et al., Synthetic Metals **2000**, 111 – 112, 393) und als Triplett-Emitter (z.B. Ir(PPy)₃, s.: WO 00/70655; z.B.: Ir(TPy)₃ und Ir(BTPy)₃, s.: S. Okada et al., Proceedings of the SID, **2002**, 52.2, 1360) eingesetzt. Neben den individuellen, für jedes Material

spezifischen Schwachpunkten besitzen die bekannten Metallkomplexe generelle Schwachpunkte, die im folgenden kurz aufgezeigt werden:

1. Viele der bekannten Metallkomplexe, insbesondere solche, die Hauptgruppenmetalle wie Aluminium beinhalten, weisen eine zum Teil erhebliche Hydrolyseempfindlichkeit auf, die so weit gehen kann, daß der Metallkomplex schon nach kurzer Exposition an Luft merklich zersetzt wird. Andere dagegen, wie zum Beispiel das als Elektronentransportmaterial verwendete AlQ_3 , neigen zur Anlagerung von Wasser. Die starke Hygroskopie dieser und ähnlicher Aluminiumkomplexe ist ein entscheidender praktischer Nachteil. AlQ_3 , welches unter normalen Bedingungen synthetisiert und aufbewahrt wird, enthält neben den Hydroxychinolin-Liganden immer noch ein Molekül Wasser pro Komplex-Molekül [vgl. z. B.: H. Schmidbaur et al., Z. Naturforsch. **1991**, 46b, 901-911]. Dieses ist extrem schwer zu entfernen. Für die Verwendung in OLEDs muß AlQ_3 deshalb in komplizierten, mehrstufigen Sublimations-Verfahren aufwendig gereinigt und im Anschluß daran unter Wasserausschluß in einer Schutzgasatmosphäre gelagert und gehandhabt werden. Weiterhin wurden große Schwankungen in der Qualität einzelner AlQ_3 -Chargen, sowie eine schlechte Lagerstabilität festgestellt (s.: S. Karg, E-MRS Konferenz 30.5.00–2.6.00 Straßburg).
2. Viele der bekannten Metallkomplexe besitzen eine geringe thermische Stabilität. Diese führt bei einer Vakuumdeposition der Metallkomplexe zwangsläufig immer zur Freisetzung organischer Pyrolyseprodukte, die zum Teil schon in geringen Mengen die operative Lebensdauer der OLEDs erheblich verringern.
3. Nahezu alle in der Literatur aufgeführten Metallkomplexe, die in OLEDs bisher Verwendung fanden, sind homoleptische, (pseudo)oktaedrische Komplexe bestehend aus einem Zentralmetall koordiniert an drei zweizählige Liganden. Komplexe dieses Bautyps können in zwei isomeren Formen, dem *meridionalen*- und dem *facialen*-Isomeren, auftreten. Häufig ist eines der beiden Isomeren thermodynamisch nur etwas bevorzugt. Dies führt dazu, daß unter bestimmten Bedingungen - beispielsweise einer bestimmten Sublimationstemperatur – das eine oder das andere Isomere oder gar Gemische beider anfallen. Dies ist nicht erwünscht, da sich die beiden Isomeren oft deutlich in ihren physikalischen Eigenschaften (Emissionsspektrum, Elektronen- und Lochleitungseigenschaften, etc.) unterscheiden und somit die Eigenschaften einer OLED schon bei geringen Änderungen des Herstellungsprozesses deutlich voneinander abweichen können. Ein Beispiel hierfür sind die deutlich verschiedenen Eigenschaften von

mer-AlQ₃ und *fac*-AlQ₃, die grüne bzw. blaue Photolumineszenz zeigen (s.: M. Coelle, Chemical Communications, **2002**, 23, 2908-2909).

Es bestand daher ein Bedarf an alternativen Verbindungen, die die oben genannten Schwachpunkte nicht aufweisen, den bekannten Metallkomplexen jedoch an Effizienz und Emissionsfarbe um nichts nachstehen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Metallkomplexe polypodaler Liganden hervorragende Eigenschaften bei der Verwendung als ETL, als HBL, als Matrixmaterial in der EL, als Singulett-Emitter und auch als Triplett-Emitter aufzeigen, wobei die jeweilige, konkrete Funktion durch die geeignete Wahl des Metalls und des geeigneten zugehörigen Liganden bestimmt wird.

Diese Verbindungen sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die Verbindungen zeichnen sich durch folgende generelle Eigenschaften aus:

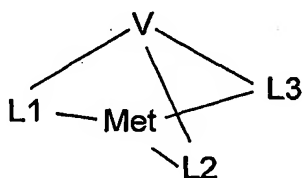
1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich - im Gegensatz zu vielen bekannten Metallkomplexen, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung bei Sublimation unterliegen - durch eine große thermische Stabilität aus. Diese Stabilität führt bei Verwendung in entsprechenden Vorrichtungen zu einer deutlichen Erhöhung der operativen Lebensdauer.
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen keine erkennbare Hydrolyse bzw. Hygroskopie auf. Lagerung für mehrere Tage bzw. Wochen unter Zutritt von Luft und Wasserdampf führt zu keinen Veränderungen der Substanzen. Die Anlagerung von Wasser an die Verbindungen konnte nicht nachgewiesen werden. Dies hat den Vorteil, daß die Substanzen unter einfacheren Bedingungen gereinigt, transportiert, gelagert und für den Einsatz vorbereitet werden können.
3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen - eingesetzt als ETL-Material in Elektrolumineszenz-Vorrichtungen - führen zu hohen Effizienzen, die insbesondere unabhängig von den verwendeten Stromdichten sind. Damit werden auch bei hohen Stromdichten sehr gute Effizienzen ermöglicht.
4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen - eingesetzt als HBL-Material in Elektrolumineszenz-Vorrichtungen - führen zu hohen Effizienzen, die insbesondere unabhängig von den verwendeten Stromdichten sind. Damit werden auch bei hohen Stromdichten, d.h. hohen Helligkeiten, sehr gute Effizienzen ermöglicht. Außerdem sind die erfindungsgemäßen Materialien stabil gegen Löcher, was z.B. bei anderen Metallkomplexen – z.B. AlQ₃ und analogen

Verbindungen - nicht in ausreichendem Maße gegeben ist (s.: z. B. Z. Popovic et al., Proceedings of SPIE, 1999, 3797, 310-315).

5. Die erfindungsgemäßen Verbindungen - eingesetzt in Elektrolumineszenz-Vorrichtungen als EL-Material in reiner Form oder als Matrixmaterial in Kombination mit einem Dotanten - führen in diesen zu hohen Effizienzen, wobei sich die Elektrolumineszenz-Vorrichtungen durch steile Strom-Spannungskurven und besonders durch lange operative Lebensdauer auszeichnen.
6. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind gut reproduzierbar in verlässlicher hoher Reinheit herstellbar und weisen keine Chargenschwankung auf.
7. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen zum Teil eine exzellente Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Damit lassen sich diese Materialien leichter reinigen und sind auch aus Lösung durch Beschichtungs- oder Drucktechniken verarbeitbar. Auch bei der üblichen Verarbeitung durch Verdampfen ist diese Eigenschaft von Vorteil, da so die Reinigung der Anlagen bzw. der eingesetzten Schattenmasken erheblich erleichtert wird.

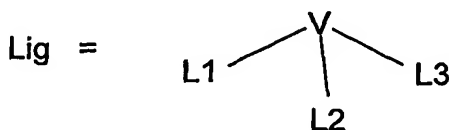
Die unten genauer ausgeführte Klasse der Chelat-Komplexe bzw. Organo-Metall-Verbindungen polypodaler Liganden und deren Verwendung als Funktionsmaterialien in elektro-optischen Komponenten ist neu und bisher in der Literatur nicht beschrieben worden, ihre effiziente Darstellung und Verfügbarkeit als Reinstoffe ist hierfür aber von großer Bedeutung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Metallkomplexe der Struktur 1,



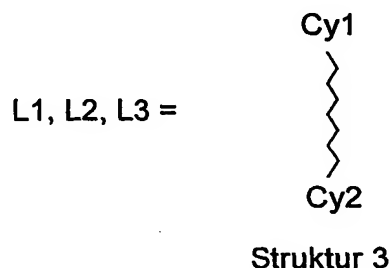
Struktur 1

enthaltend mindestens ein Metall Met, koordiniert an einen polypodalen Liganden Lig gemäß Struktur 2,



Struktur 2

wobei V eine Verbrückungseinheit ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 80 Atome enthält und die drei Teilliganden L1, L2 und L3, die gleich oder verschieden bei jedem Auftreten sein können, kovalent miteinander verbindet, und wobei die drei Teilliganden L1, L2 und L3 der Struktur 3 genügen,



wobei Cy1 und Cy2, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, substituierten oder unsubstituierten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Homo- oder Heterocyclen bzw. Homo- oder Heteroteilcyclen eines kondensierten Systems entsprechen, die jeweils über ein Ringatom oder über ein exocyclisch an den Homo- oder Heterocyclen gebundenes Atom ionisch, kovalent oder koordinativ an das Metall gebunden ist.

Die Verbrückungseinheit V weist 1 bis 80 Atome aus der III., IV. und/oder V. Hauptgruppe der Elemente des Periodensystems auf. Diese bilden das Grundgerüst der Verbrückungseinheit.

Das oben gewählte Symbol der Zick-Zack-Linie beschreibt hier nur allgemein die Verknüpfung von Cy1 mit Cy2. Eine nähere Ausführung der möglichen Verknüpfungen der Cyclen wird im folgenden ausgeführt.

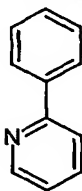
Die Homo- oder Heterocyclen Cy1 und Cy2 können über eine Einfachbindung verknüpft sein. Außerdem können die Homo- oder Heteroteilcyclen Cy1 und Cy2, über eine gemeinsame Kante verknüpft sein. Weiterhin können sie, neben der Verknüpfung über eine Einfachbindung oder eine gemeinsame Kante, über Substituenten an den Homo- oder Heterocyclen Cy1 und Cy2 bzw. den Homo- oder Heteroteilcyclen miteinander verknüpft sein und so ein polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem aufspannen.

Die prinzipiellen Verknüpfungsmöglichkeiten seien hier am Beispiel eines Benzolrings (Cy1) und eines Pyridins (Cy2) exemplarisch dargestellt (s.Abb.1), ohne die Vielfalt aller möglichen Verknüpfungen dadurch einschränken zu wollen.

Schema A:

Verknüpfung über eine Bindung

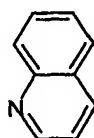
Benzolring (Cy1)



Pyridinring (Cy2)

Verknüpfung über eine gemeinsame Kante

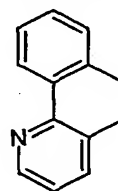
Benzolring (Cy1)



Pyridinring (Cy2)

Zusätzliche Verknüpfung über Substituenten

Benzolring (Cy1)



Pyridinring (Cy2)

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese nicht geladen, d.h. nach außen hin elektrisch neutral, sind.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Teilliganden L1, L2 und L3, bevorzugt mindestens zwei der Teilliganden L1, L2 und L3 und besonders bevorzugt alle drei Teilliganden L1, L2 und L3 einfach negativ geladen sind.

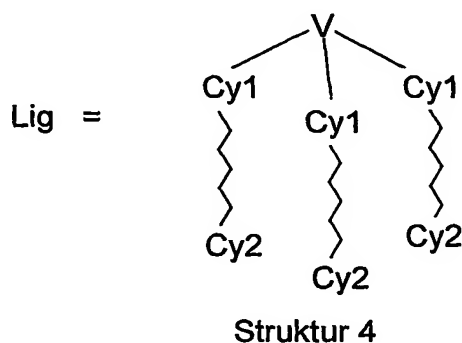
Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß $L1 = L2 = L3$ ist.

Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß $L1 \neq L2$ ist.

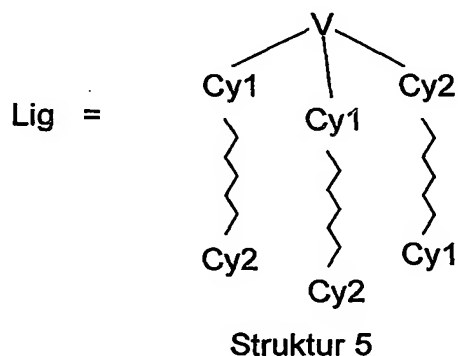
Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß Cy1 ungleich Cy2 ist.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verknüpfungseinheit V als verknüpfendes Atom ein Element der 3., 4. oder 5. Hauptgruppe oder einen 3- bis 6-gliedrigen Homo- oder Heterocyclus enthält.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß der polypodale Ligand Lig gemäß Struktur 4 eine *faciale* Koordination am Metall Met erzeugt.



Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß der polypodale Ligand Lig gemäß Struktur 5 eine *meridionale* Koordination am Metall Met erzeugt.



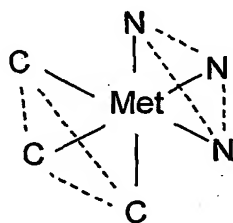
Faciale bzw. *meridionale* Koordination im Sinne dieser Anmeldung beschreibt die Umgebung des Metalls Met mit den sechs Donoratomen. Eine *faciale* Koordination liegt dann vor, wenn drei identische Donoratome eine Dreiecksfläche im (pseudo)oktaedrischen Koordinationspolyeder und drei identische, aber von den ersten verschiedene Donoratome, eine andere Dreiecksfläche im (pseudo)oktaedrischen Koordinationspolyeder besetzen. Analog wird unter einer *meridionalen* Koordination eine solche verstanden, bei der drei identische Donoratome den einen Meridian im (pseudo)oktaedrischen Koordinationspolyeder und drei identische, aber von den ersten verschiedene Donoratome, den anderen

Meridian im (pseudo)oktaedrischen Koordinationspolyeder besetzen. Dies sei im folgenden anhand eines Beispiels einer Koordination von drei N-Donoratomen und drei C-Donoratomen gezeigt (s. Abb. 2). Da sich diese Beschreibung auf Donoratome bezieht, und nicht auf die Cyclen Cy1 und Cy2, die diese Donoratome bereitstellen, können die drei Cyclen Cy1 und die drei Cyclen Cy2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden sein und trotzdem einer *facialen* oder *meridionalen* Koordination im Sinne dieser Anmeldung entsprechen.

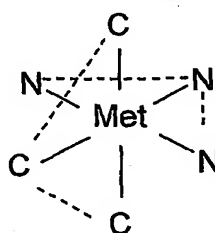
Als identische Donoratome werden solche verstanden, die aus den gleichen Elementen (z.B. Stickstoff) bestehen, unabhängig ob diese Elemente in unterschiedlichen Strukturen bzw. cyclischen Strukturen eingebaut sind.

Schema B:

Faciale und *meridionale* Koordination am Beispiel dreier N-Donoratome und dreier C-Donoratome



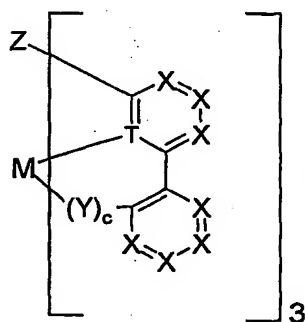
faciale Koordination



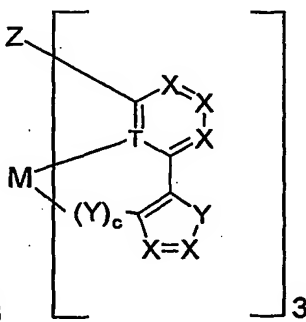
meridionale Koordination

Insbesondere bevorzugt sind Metallkomplexe gemäß den Verbindungen (1) bis (8) mit *facialer* Koordinationsgeometrie am Metall gemäß Schema 1,

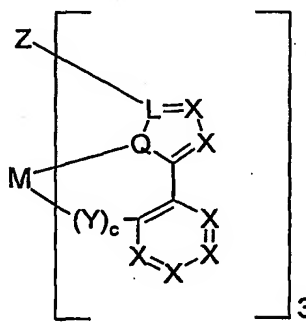
Schema 1:



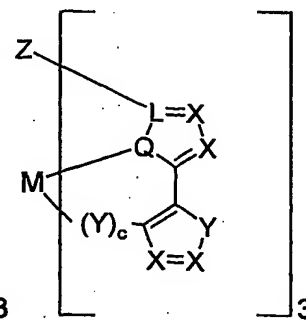
Verbindungen (1)



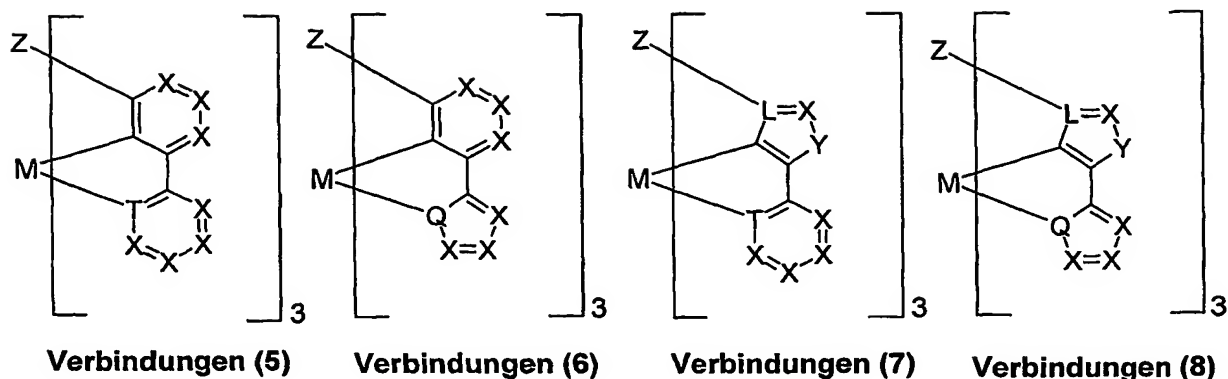
Verbindungen (2)



Verbindungen (3)



Verbindungen (4)



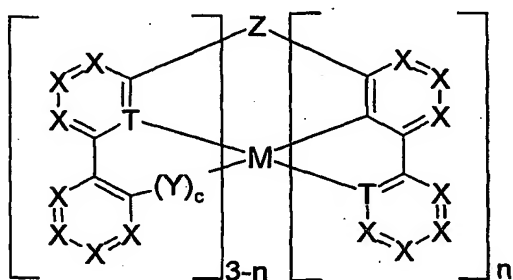
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M** Al, Ga, In, Tl, P, As, Sb, Bi, Sc, Y, La, V, Nd, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Cu, Au, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu;
- L** ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C, N, P;
- Q** ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, S, Se, Te, N;
- T** ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P, C;
- X** ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N, P;
- Y** ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR¹, O, S, Se, Te, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂, TeO₂;
- Z** B, BR, B(CR₂)₃, B(CR₂CR₂)₃, CR, COH, COR¹, CF, CCl, CBr, C-I, CNR¹₂, RC(CR₂)₃, RC(CR₂CR₂)₃, RC(SiR₂)₃, RC(SiR₂CR₂)₃, RC(CR₂SiR₂)₃, RC(SiR₂SiR₂)₃, cis,cis-1,3,5-Cyclohexyl, 1,3,5-(CR₂)₃C₆H₃, SiR, SiOH, SiOR¹, RSi(CR₂)₃, RSi(CR₂CR₂)₃, RSi(SiR₂)₃, RSi(SiR₂CR₂)₃, RSi(CR₂SiR₂)₃, RSi(SiR₂SiR₂)₃, N, N(CR₂)₃, N(C=O)₃, N(CR₂CR₂)₃, NO, P, As, Sb, Bi, PO, AsO, SbO, BiO, PSe, AsSe, SbSe, BiSe, PTe, AsTe, SbTe, BiTe;
- R** ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, -O-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen

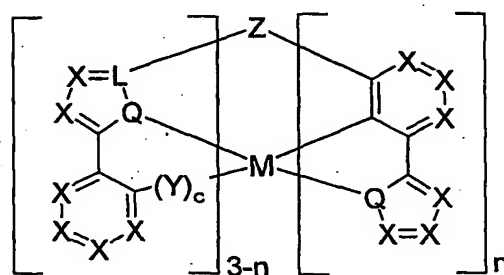
- zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;
- R^1 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- c ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1.

Darüberhinaus sind ebenfalls bevorzugt die Verbindungen (9) bis (12) mit *meridionaler* Koordinationsgeometrie am Metall gemäß Schema 2,

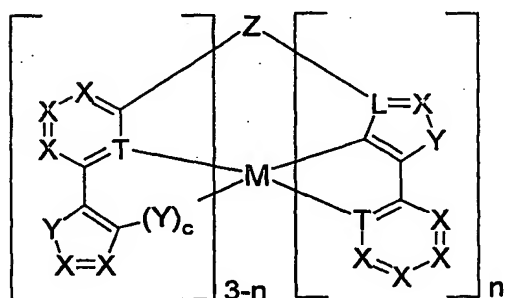
Schema 2:



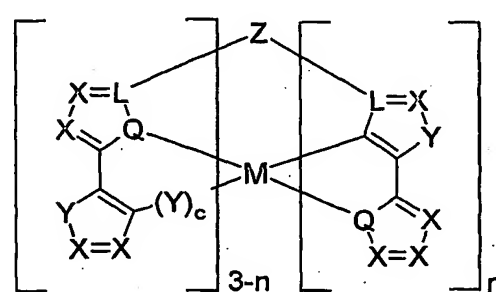
Verbindungen (9)



Verbindungen (10)



Verbindungen (11)



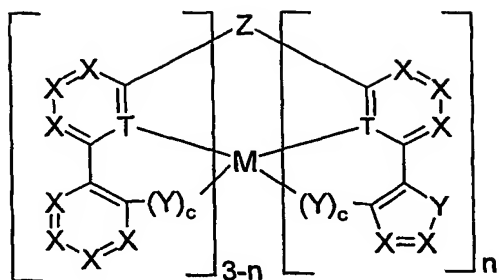
Verbindungen (12)

wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R, R^1 und c die unter Schema 1 angegebene Bedeutung haben, und wobei:

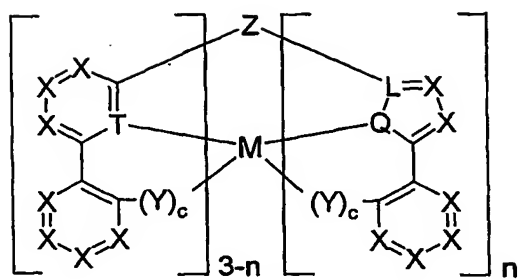
n 1 oder 2 ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls solche Verbindungen, die gleichzeitig Teilliganden vom Typ wie bei Verbindungen (1), (2), (3) und/oder (4) aufweisen, d.h. gemischte Ligandensysteme. Diese werden durch die Formeln (13) bis (30) - gemäß Schema 3 - beschrieben:

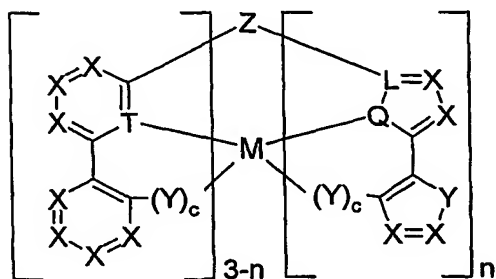
Schema 3:



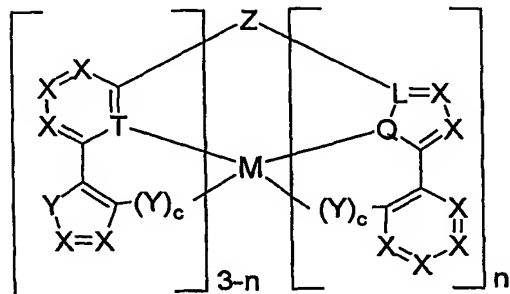
Verbindungen (13)



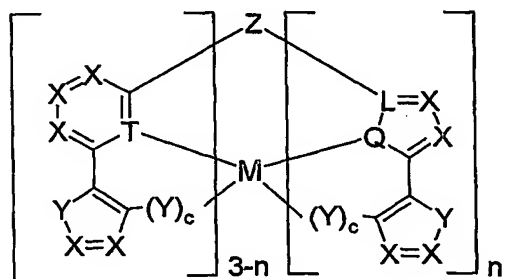
Verbindungen (14)



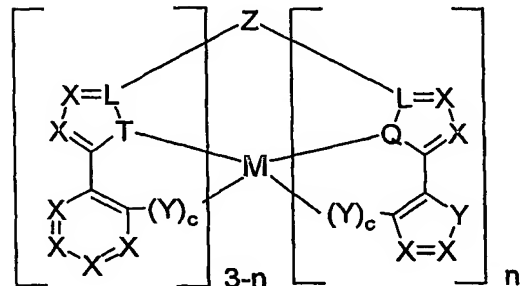
Verbindungen (15)



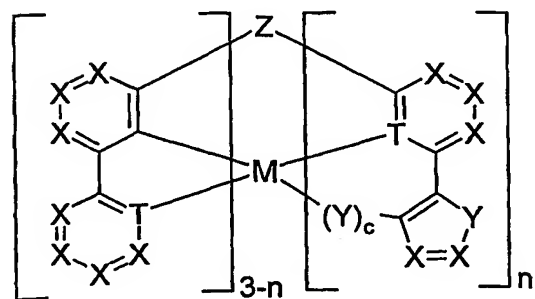
Verbindungen (16)



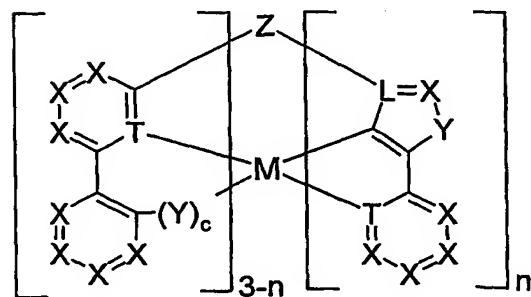
Verbindungen (17)



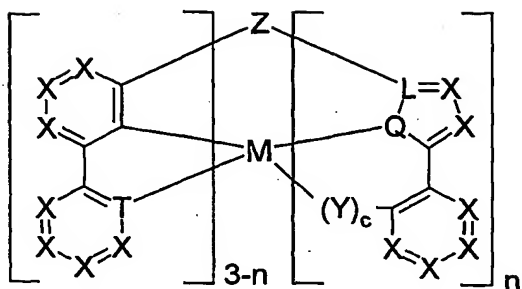
Verbindungen (18)



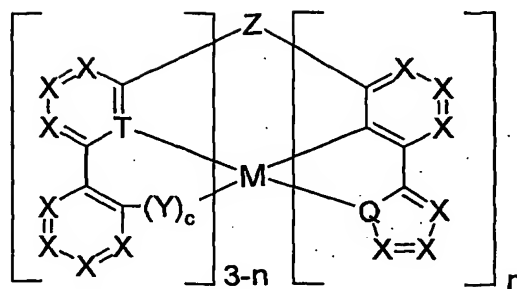
Verbindungen (19)



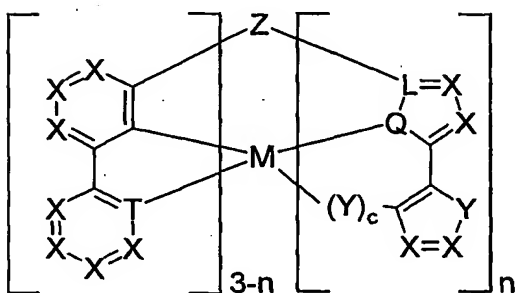
Verbindungen (20)



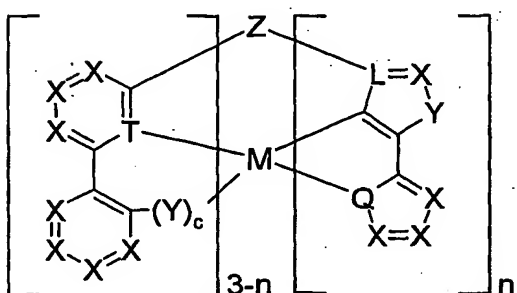
Verbindungen (21)



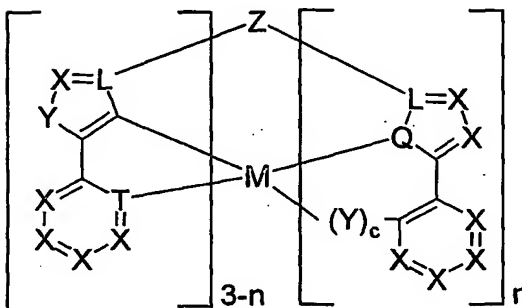
Verbindungen (22)



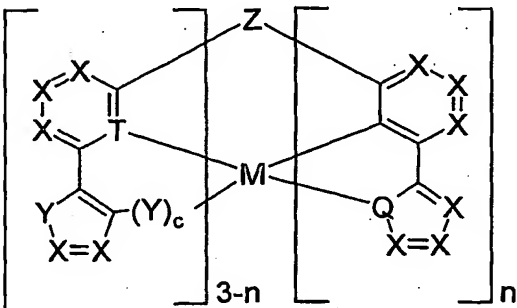
Verbindungen (23)



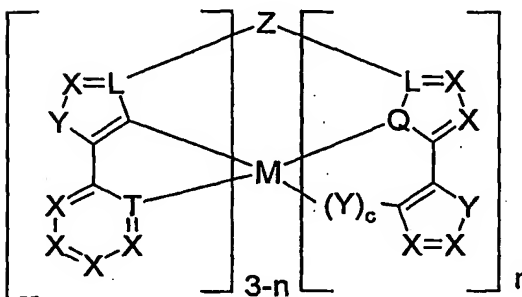
Verbindungen (24)



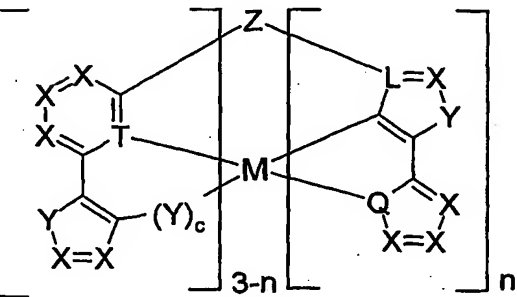
Verbindungen (25)



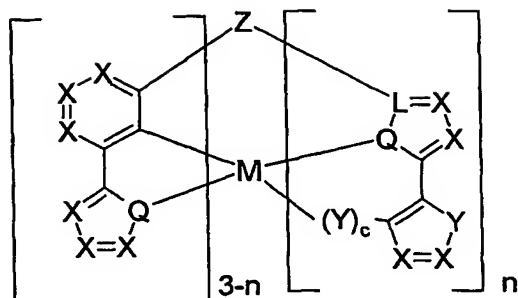
Verbindungen (26)



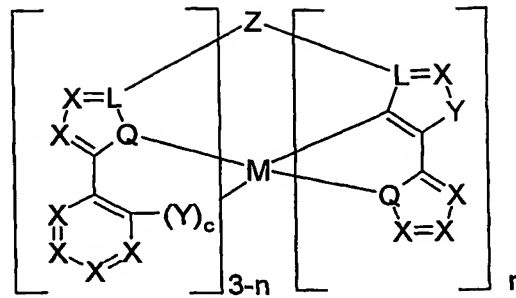
Verbindungen (27)



Verbindungen (28)



Verbindungen (29)

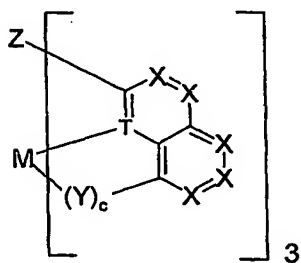


Verbindungen (30)

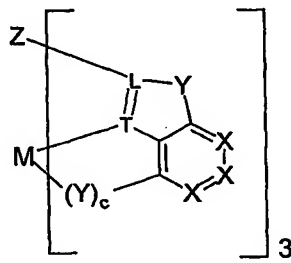
wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R, R¹, c und n die unter Schema 1 und 2 angegebene Bedeutung haben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls die Verbindungen (31) bis (41), die kondensierte aromatische Ligandensysteme enthalten, gemäß Schema 4:

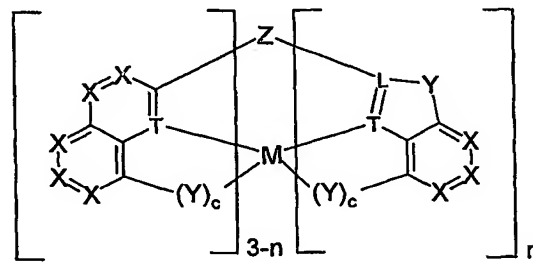
Schema 4:



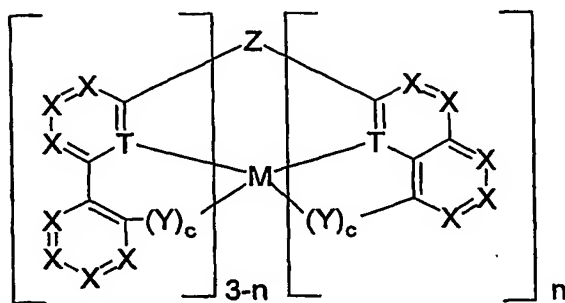
Verbindungen (31)



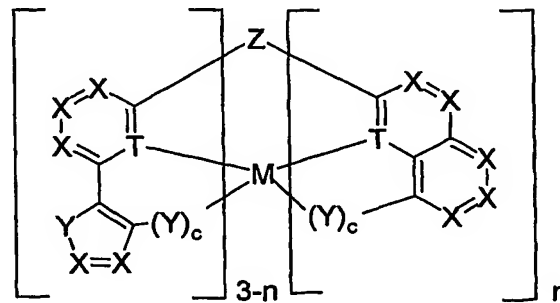
Verbindungen (32)



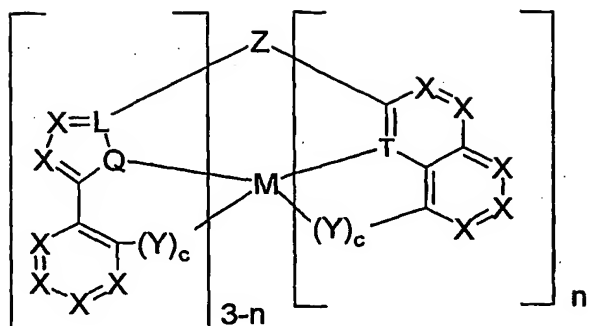
Verbindungen (33)



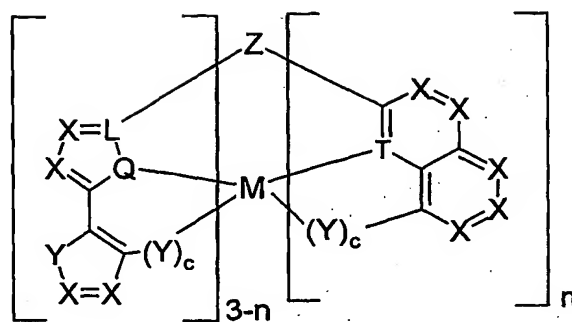
Verbindungen (34)



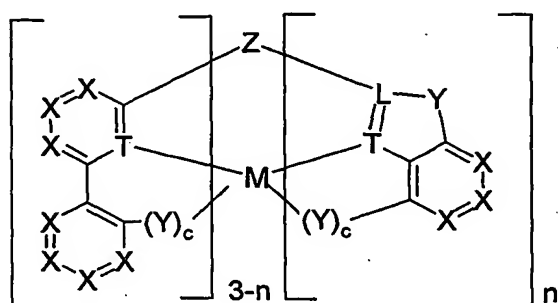
Verbindungen (35)



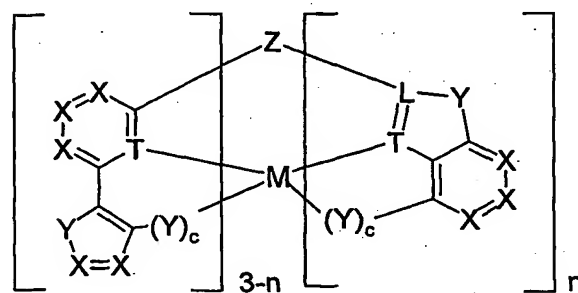
Verbindungen (36)



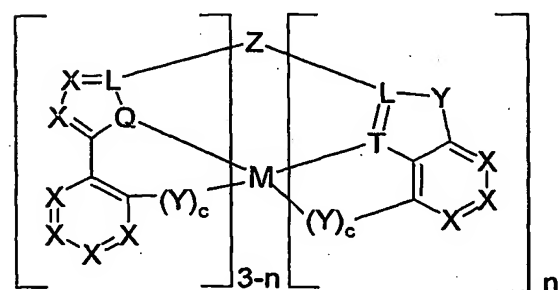
Verbindungen (37)



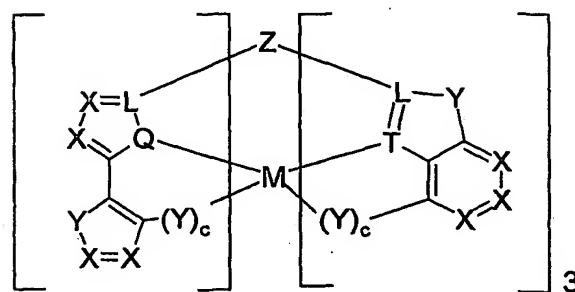
Verbindungen (38)



Verbindungen (39)



Verbindungen (40)



Verbindungen (41)

wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R, R¹, c und n die unter Schema 1 und 2 angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (41), bei denen für das Symbol M = Al, Ga, In, Sc, Y, La, Ru, Os, Rh, Ir, Au gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (41), bei denen für das Symbol L = C, N gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (41), bei denen für das Symbol $Q = O, S$ gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (41), bei denen für das Symbol $T = N$ gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (41), bei denen für das Symbol $X = CR, N$ gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (41), bei denen für das Symbol $Z = B, CH, CR^1, COR^1, CF, CCl, CBr, SiR, N, P, PO, RC(CR_2)_3, RC(CR_2CR_2)_3, cis,cis-1,3,5-Cyclohexyl, RSi(CR_2)_3, RSi(CR_2CR_2)_3, N(CR_2)_3, N(C=O)_3, N(CR_2CR_2)_3$ gilt.

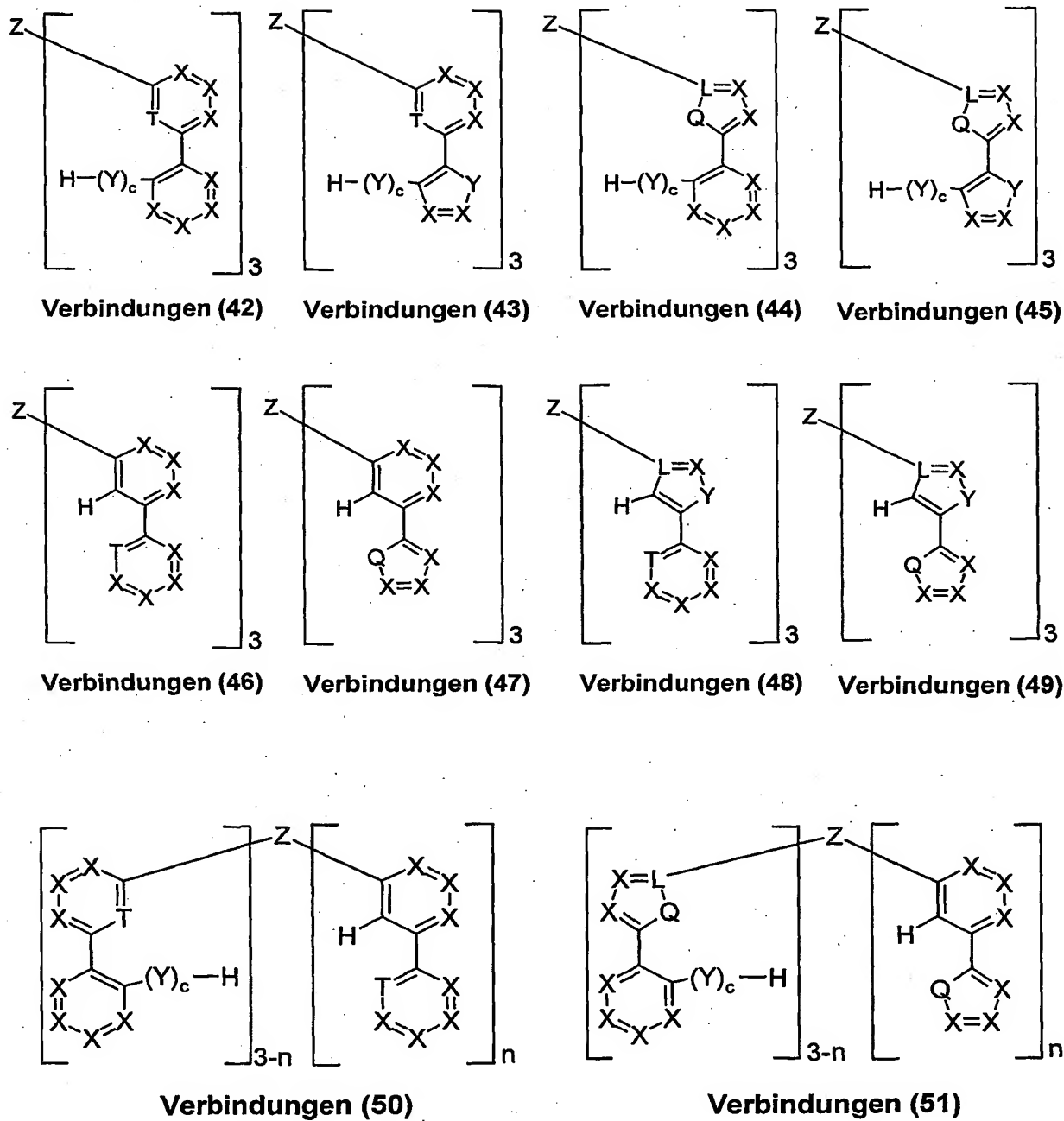
Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (41), bei denen für das Symbol $Y = O, S$ gilt.

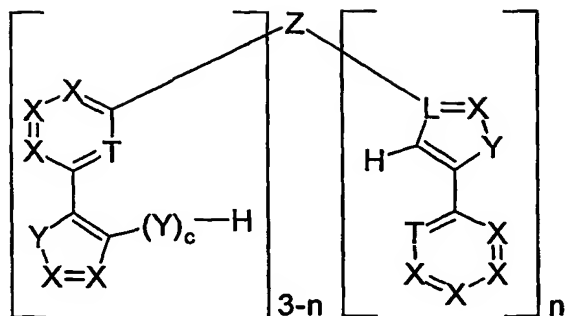
Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (41), bei denen das Symbol R für H, F, Cl, Br, I, CN , eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen steht, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können.

Sofern in den Verbindungen (1) bis (41) durch die Reste R Ringsysteme aufgespannt werden, sind diese bevorzugt Benzol, 1- bzw. 2-Naphthalin, 1-, 2- bzw. 9-Anthracen, 2-, 3- bzw. 4-Pyridin, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidin, 2-Pyrazin, 3- bzw. 4-Pyridazin, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolin, 2- bzw. 3-Pyrrol, 3-, 4- bzw. 5-Pyrazol, 2-, 4- bzw. 5-Imidazol, 2- bzw. 3-Thiophen, 2- bzw. 3-Selenophen, 2- bzw. 3-Furan, 2-(1,3,4-Oxadiazol), Indol oder Carbazol.

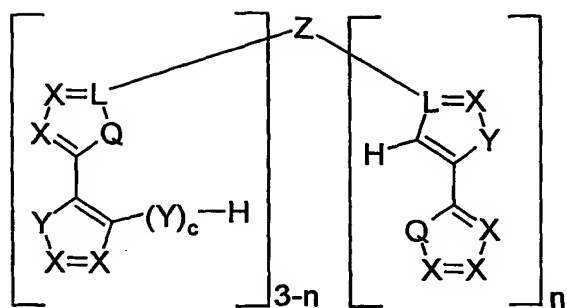
Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die polypodalen Liganden gemäß Verbindungen (42) bis (82), gemäß Schema 4:

Schema 5:

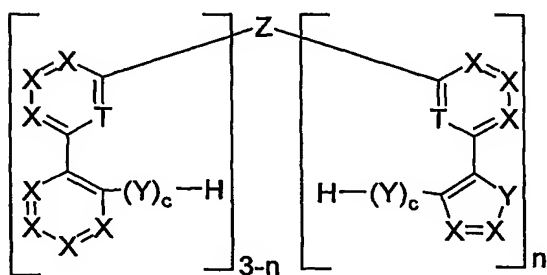




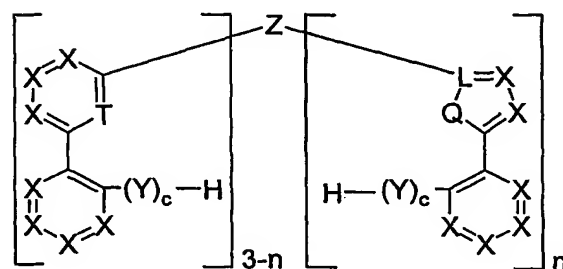
Verbindungen (52)



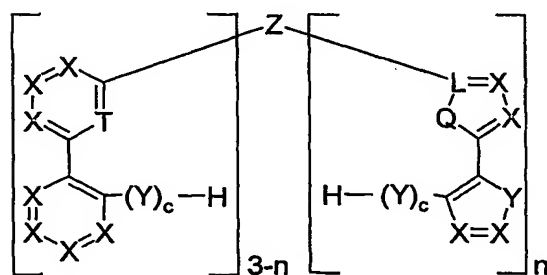
Verbindungen (53)



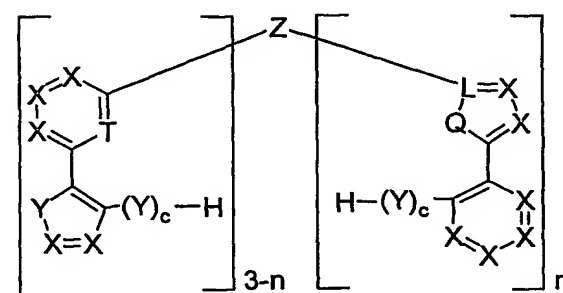
Verbindungen (54)



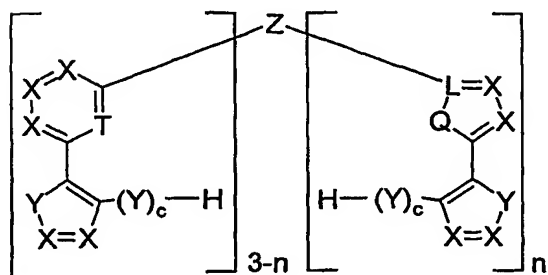
Verbindungen (55)



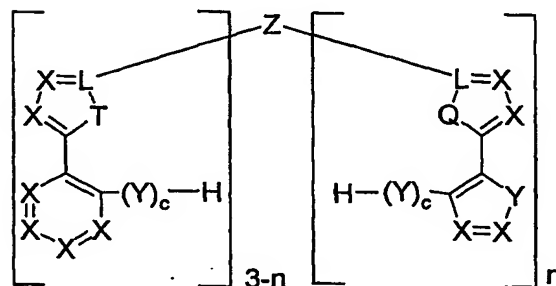
Verbindungen (56)



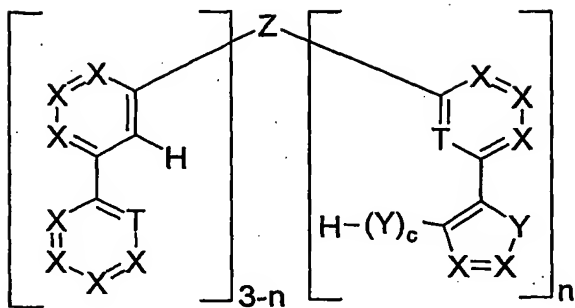
Verbindungen (57)



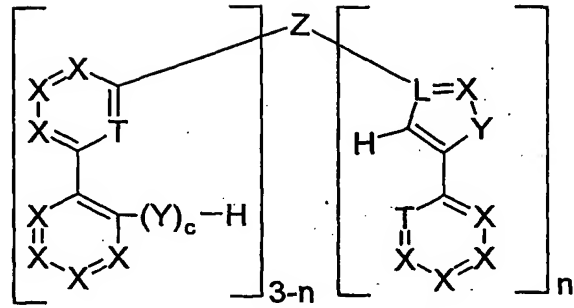
Verbindungen (58)



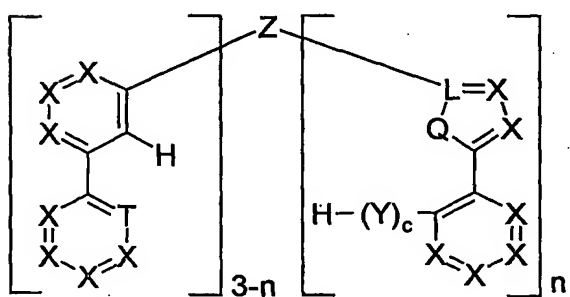
Verbindungen (59)



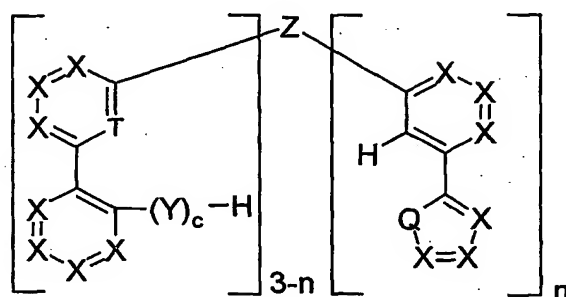
Verbindungen (60)



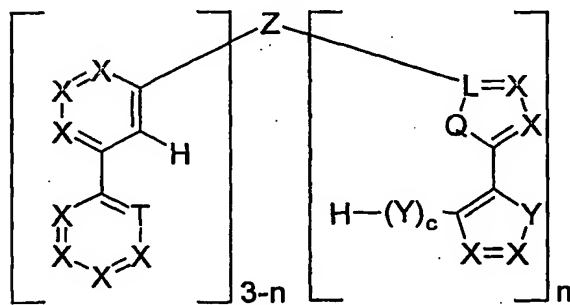
Verbindungen (61)



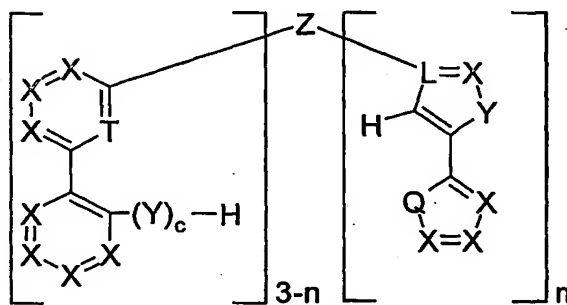
Verbindungen (62)



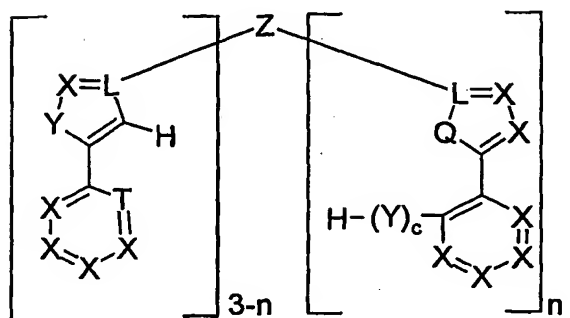
Verbindungen (63)



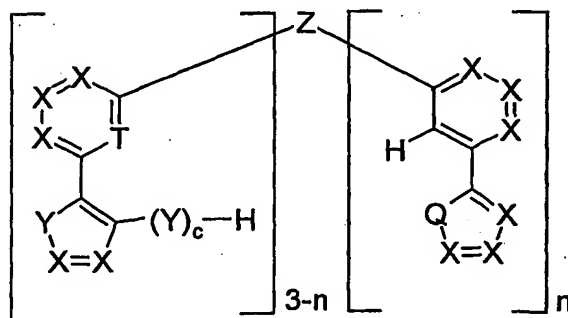
Verbindungen (64)



Verbindungen (65)

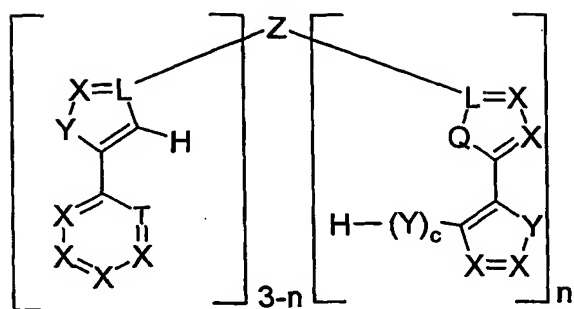


Verbindungen (66)

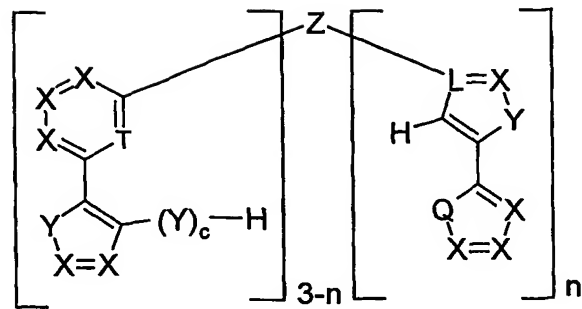


Verbindungen (67)

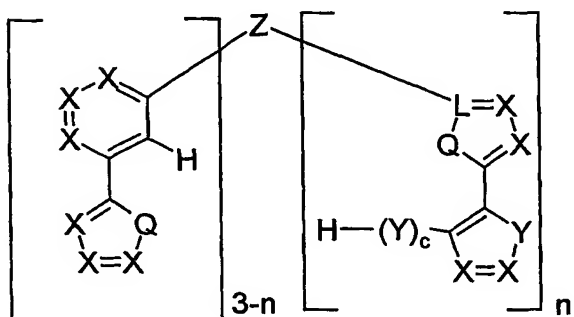
21



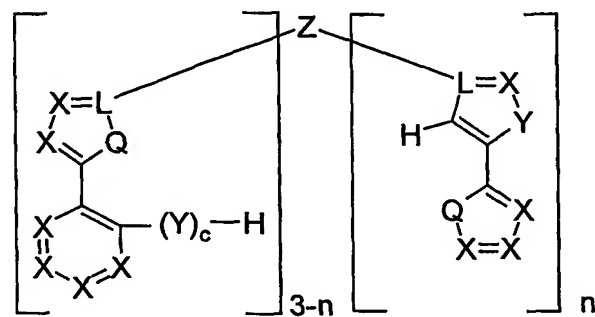
Verbindungen (68)



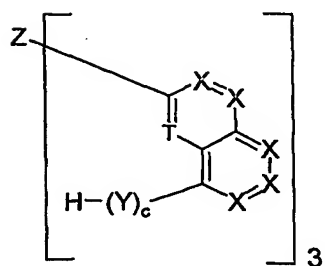
Verbindungen (69)



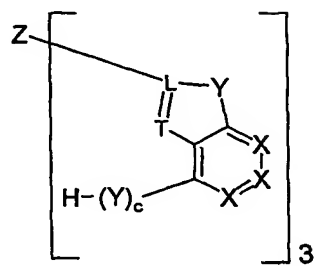
Verbindungen (70)



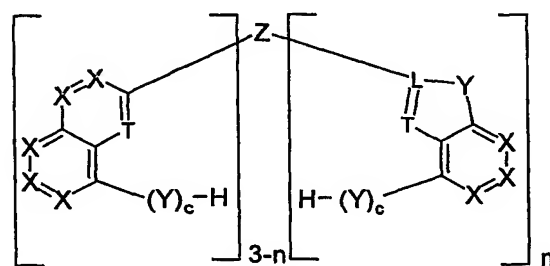
Verbindungen (71)



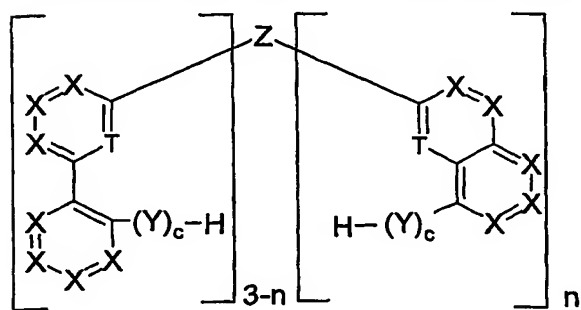
Verbindungen (72)



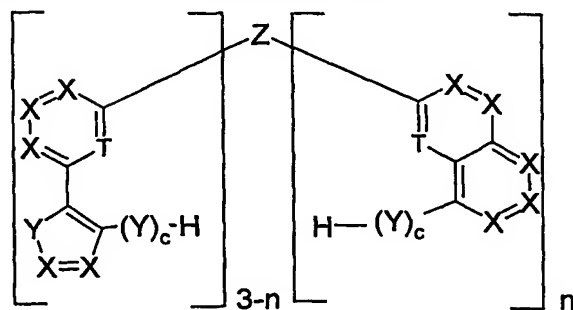
Verbindungen (73)



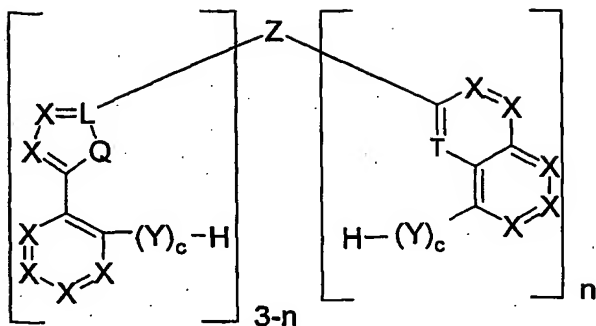
Verbindungen (74)



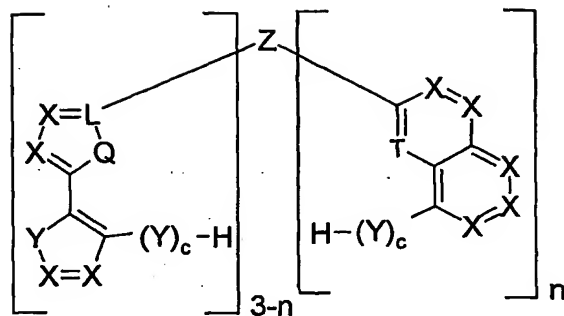
Verbindungen (75)



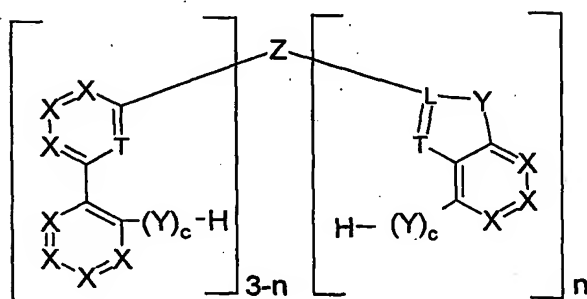
Verbindungen (76)



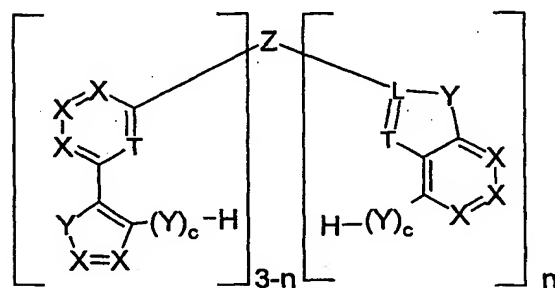
Verbindungen (77)



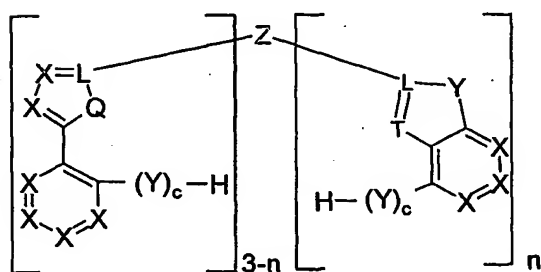
Verbindungen (78)



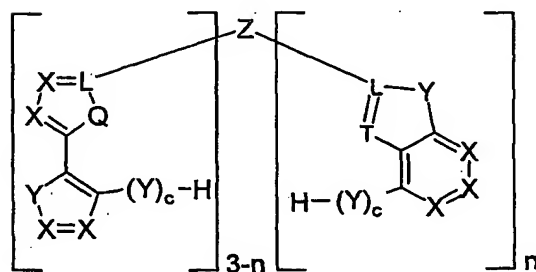
Verbindungen (79)



Verbindungen (80)



Verbindungen (81)

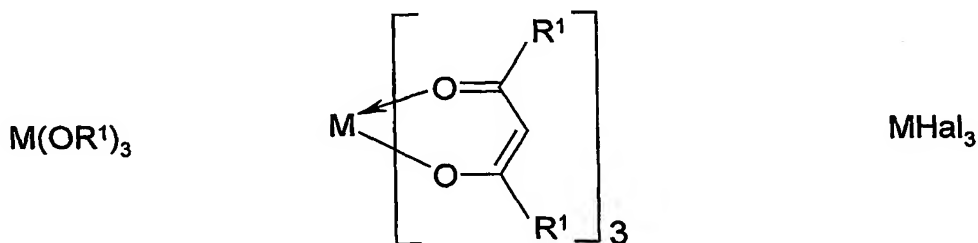


Verbindungen (82)

wobei die Symbole und Indizes Q, L, T, X, Y, Z, R, R¹, c, n die unter Schema 1 und 2 angegebene Bedeutung haben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bis (41) sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren herstellbar, wobei sich jedoch das im folgenden beschriebene Verfahren als besonders gut geeignet herausgestellt hat.

Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (1) bis (41) durch Umsetzung der polypodalen Liganden gemäß Verbindungen (42) bis (82) mit Metallalkoholaten der Formel (83), mit Metallketoketonaten der Formel (84) und Metallhalogeniden der Formel (85),



Verbindungen (83)

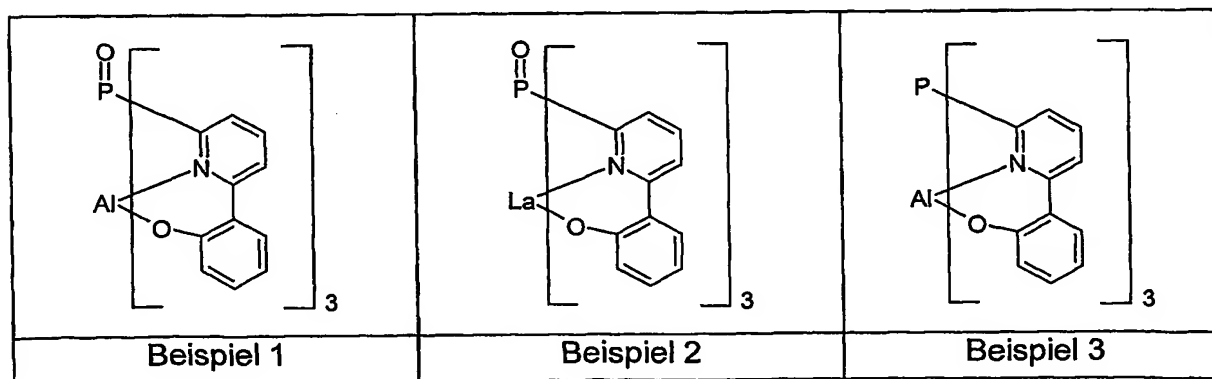
Verbindungen (84)

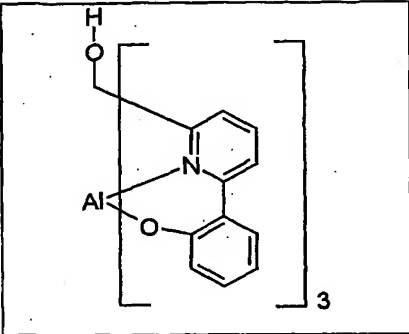
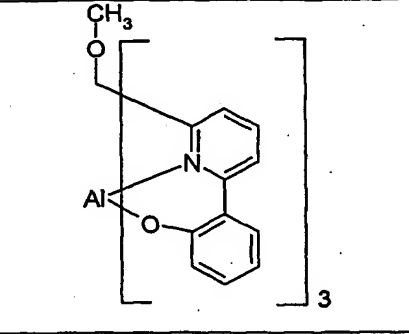
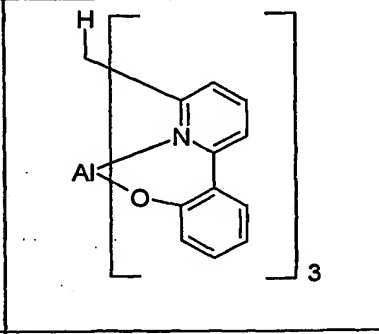
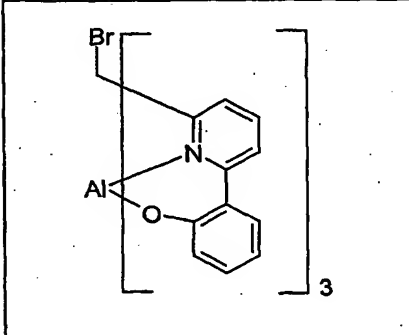
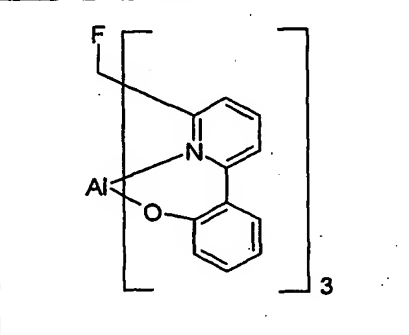
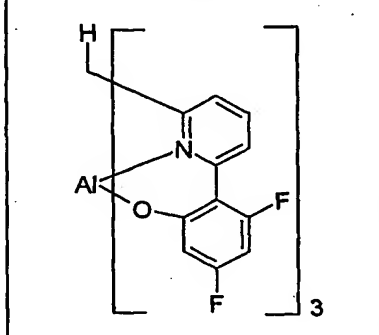
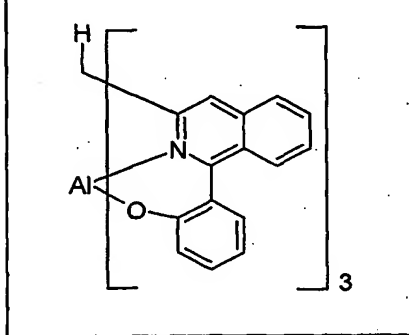
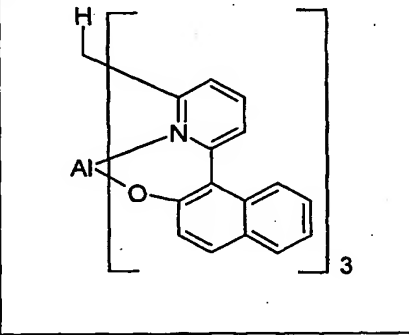
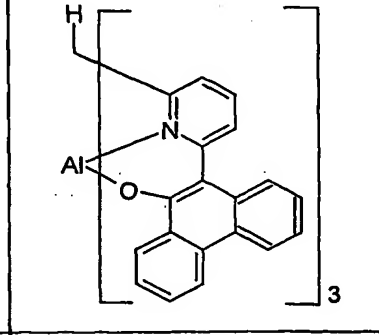
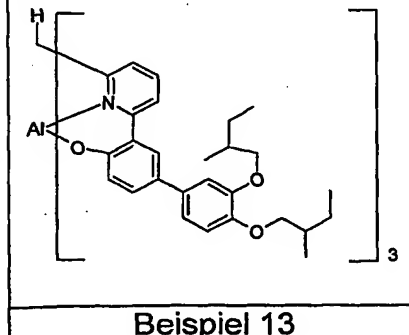
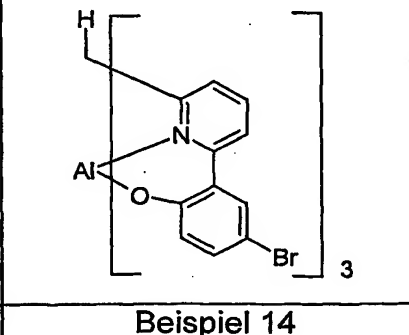
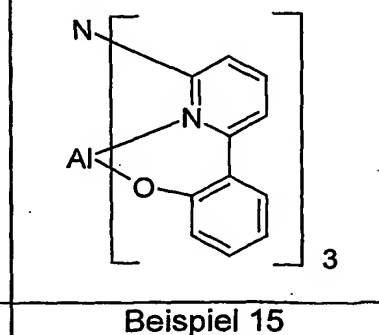
Verbindungen (85)

wobei das Symbol R^1 die unter Schema 1 angegebene Bedeutung hat und Hal = F, Cl, Br, I ist.

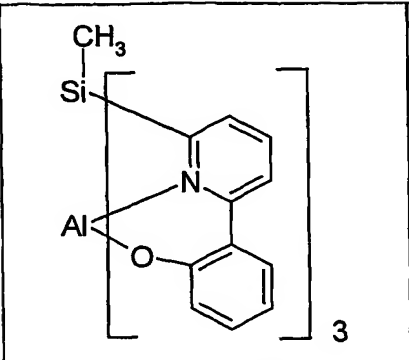
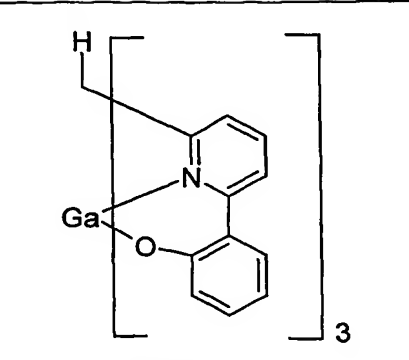
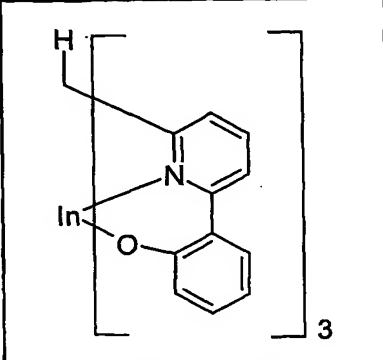
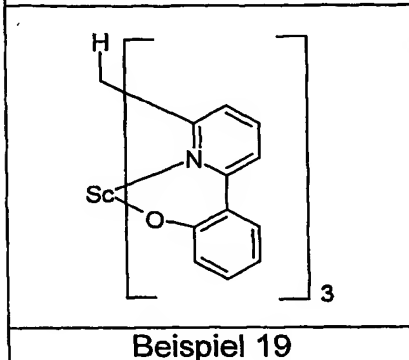
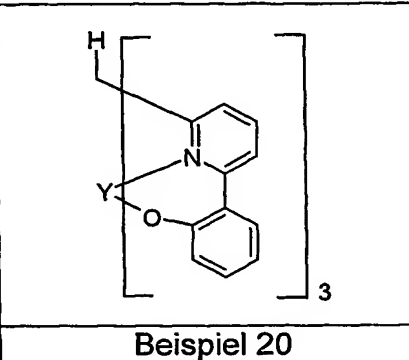
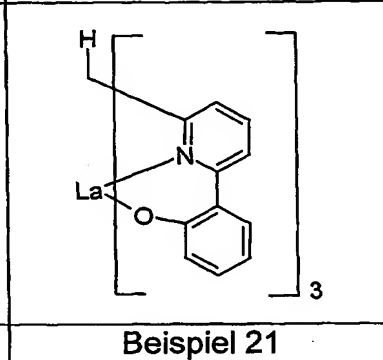
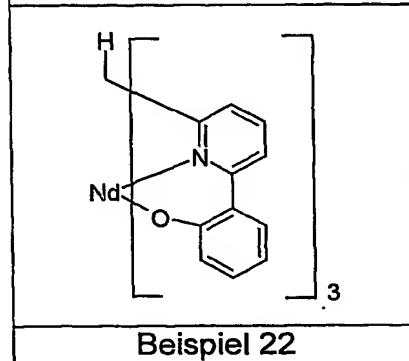
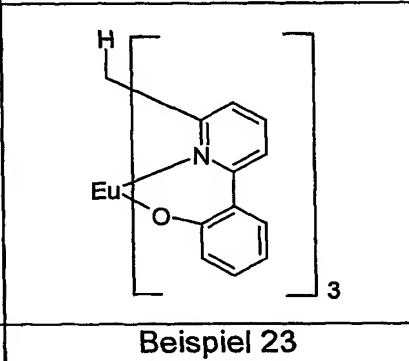
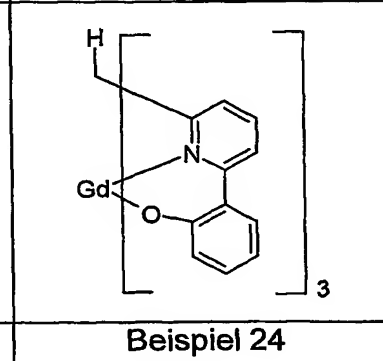
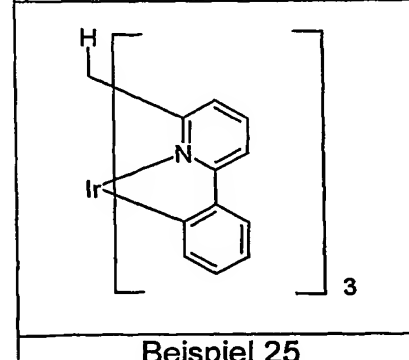
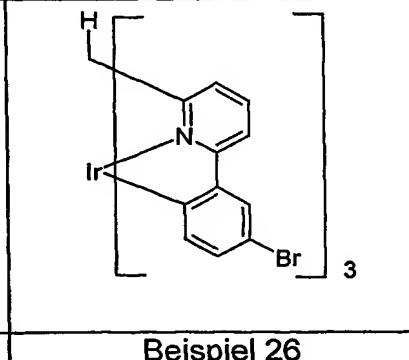
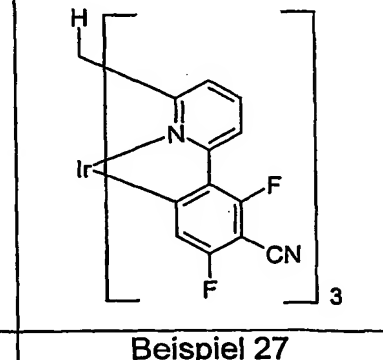
Durch diese Verfahren lassen sich die Komplexe leicht in hoher Reinheit, bevorzugt in einer Reinheit von > 99%, nach 1H -NMR oder HPLC, erhalten.

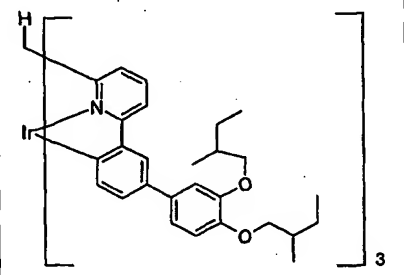
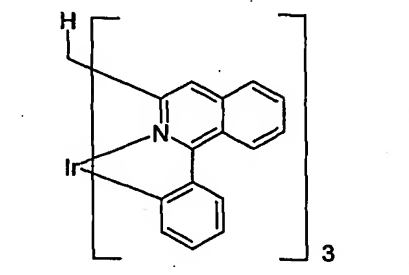
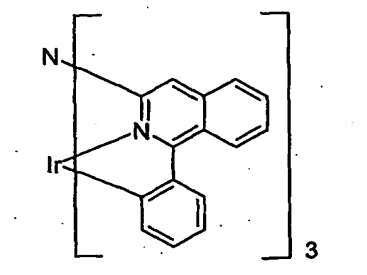
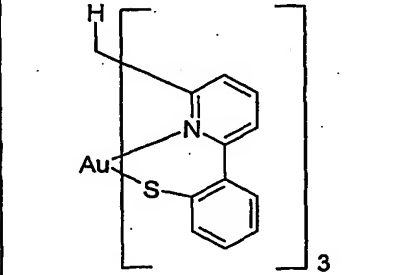
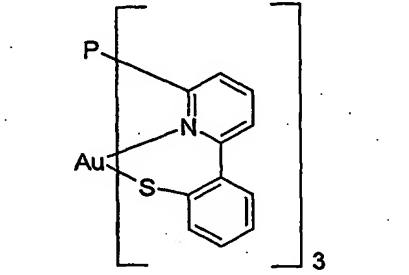
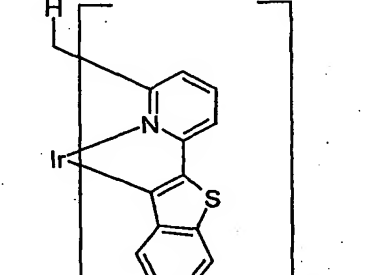
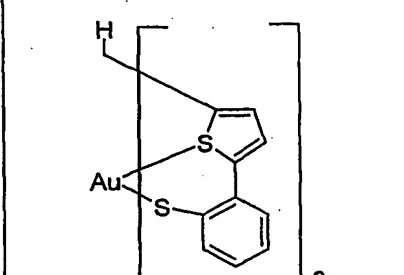
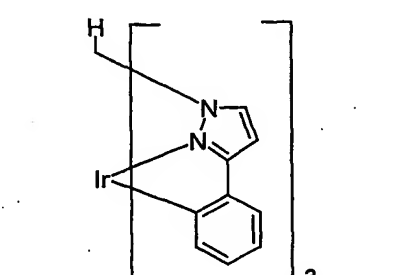
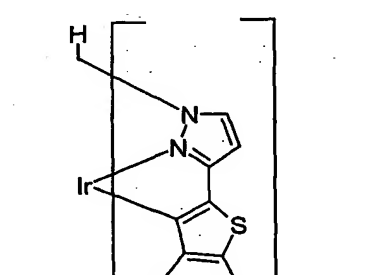
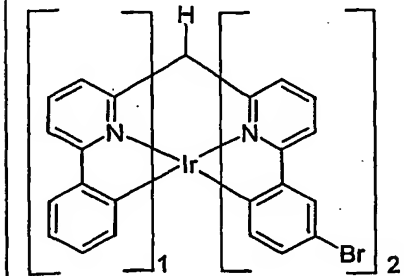
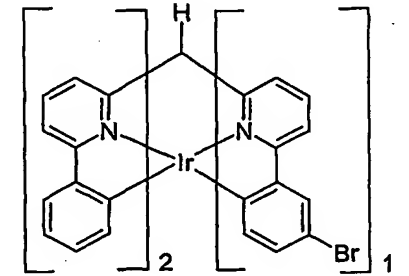
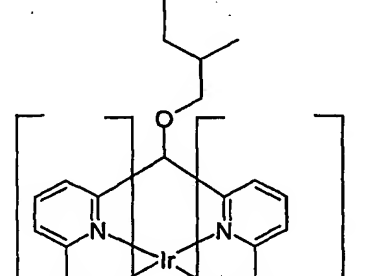
Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele für Verbindungen (1) bis (41) herstellen.

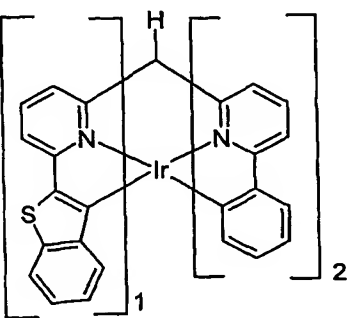
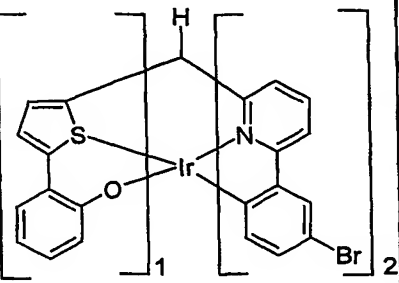
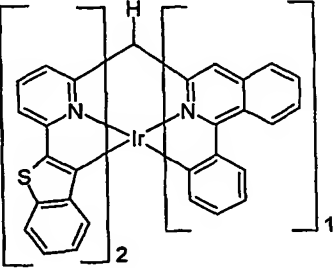
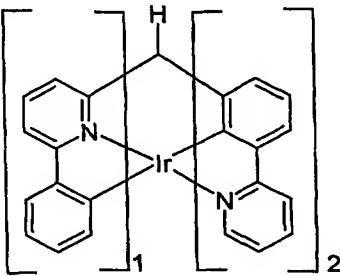
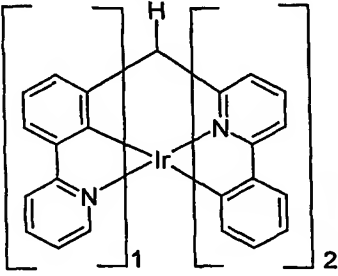
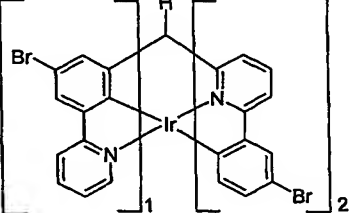
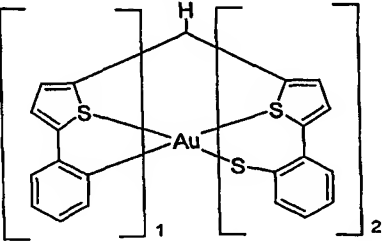
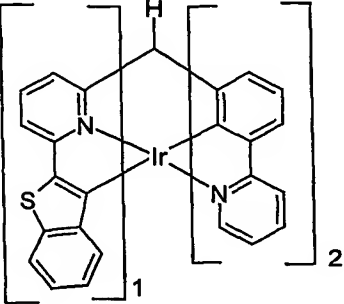
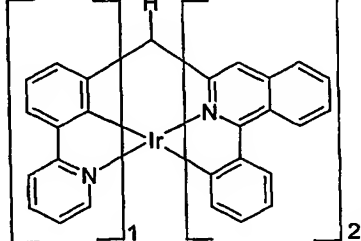
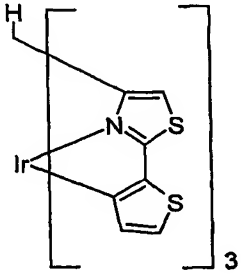
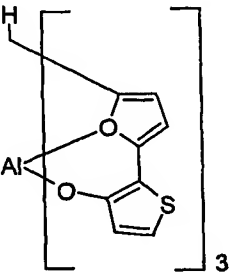
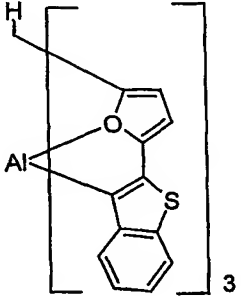


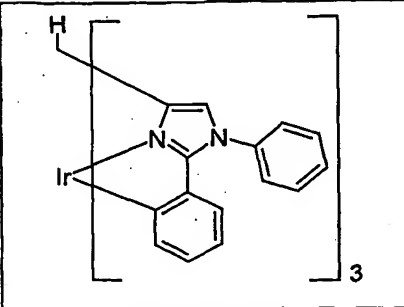
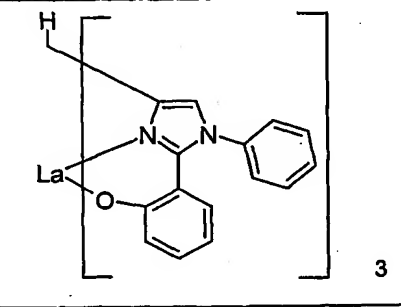
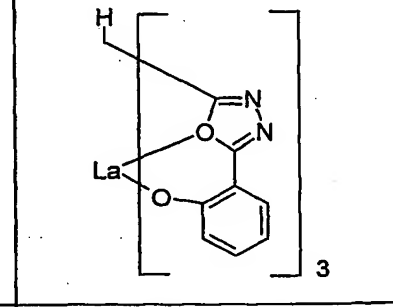
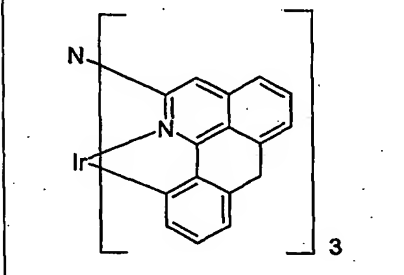
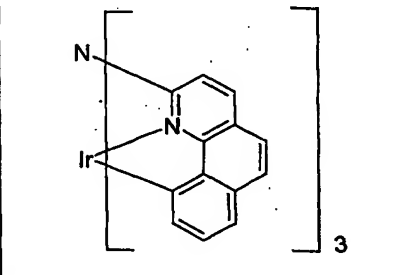
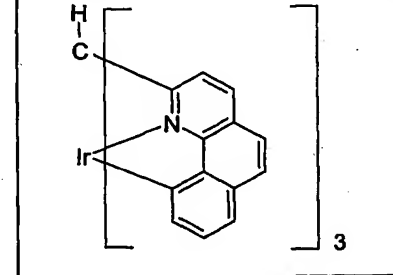
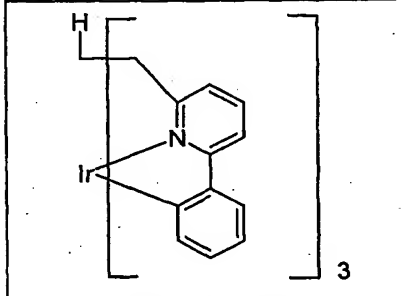
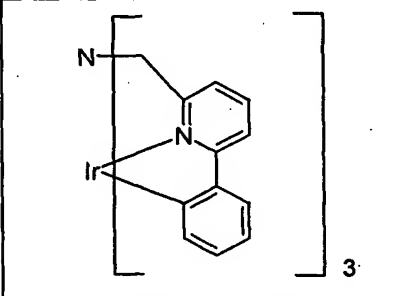
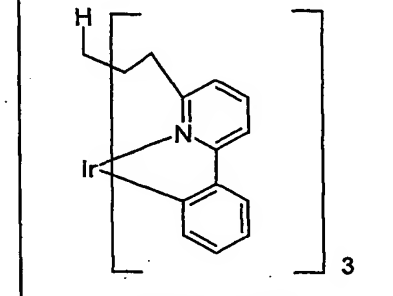
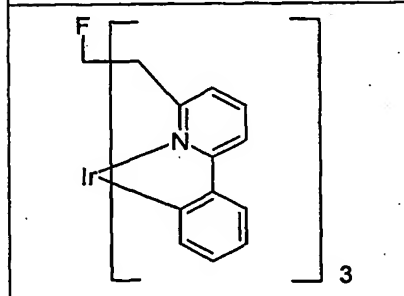
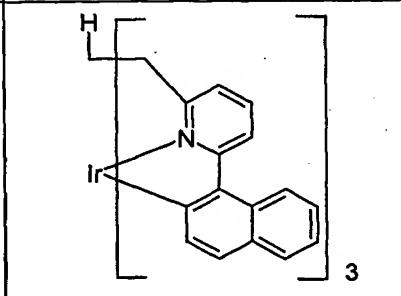
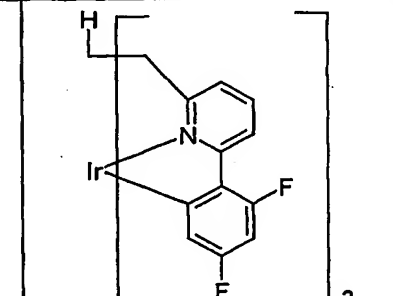
		
Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
		
Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
		
Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
		
Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15

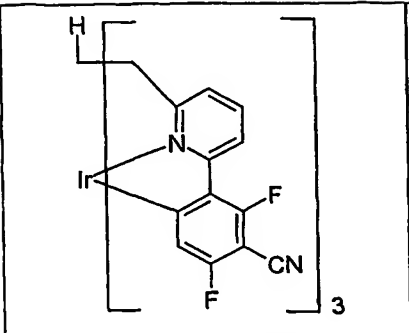
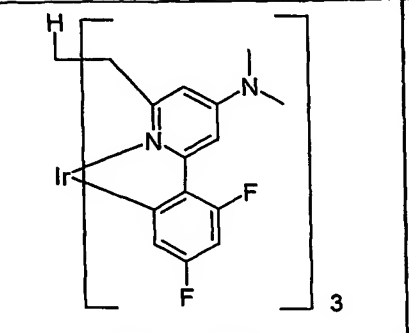
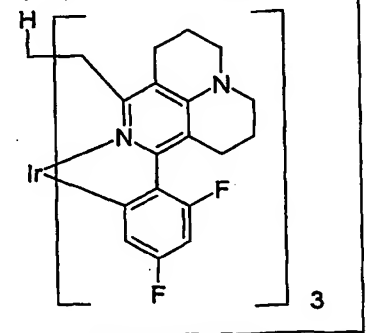
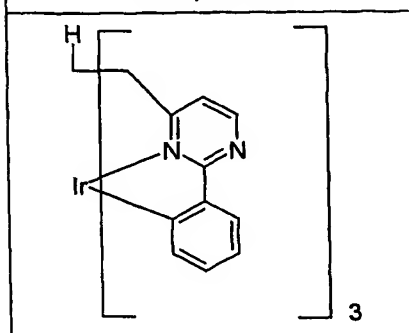
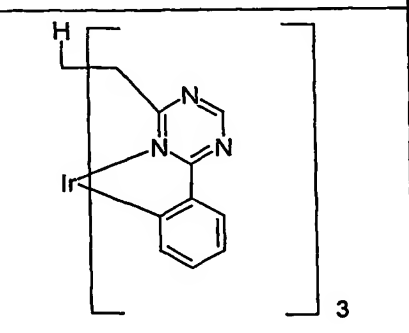
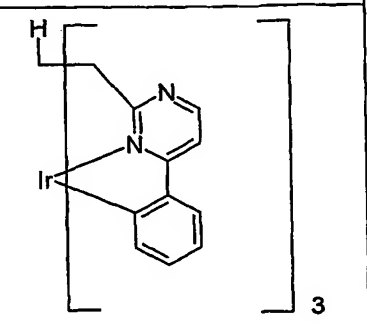
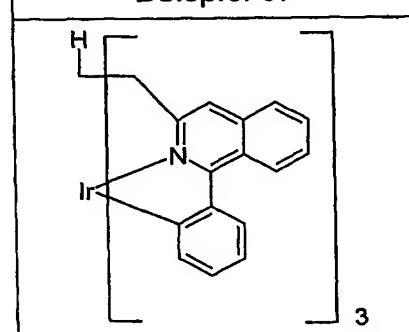
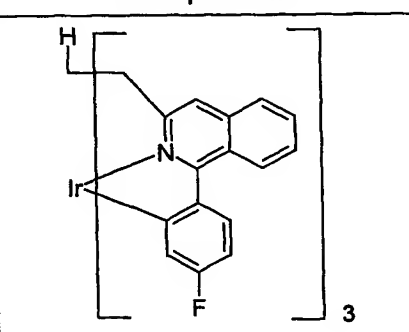
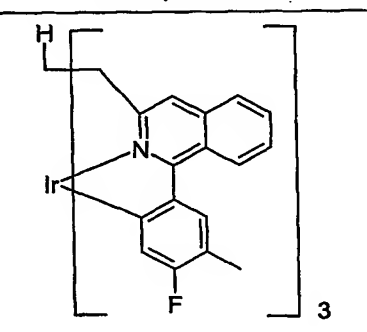
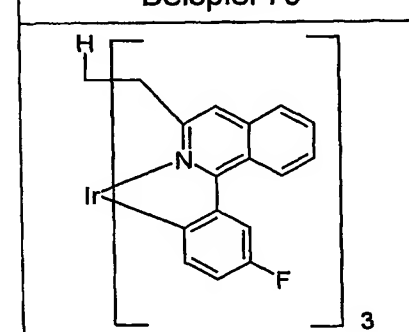
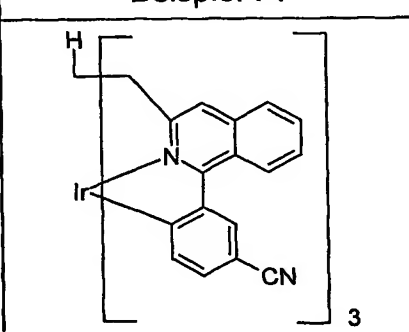
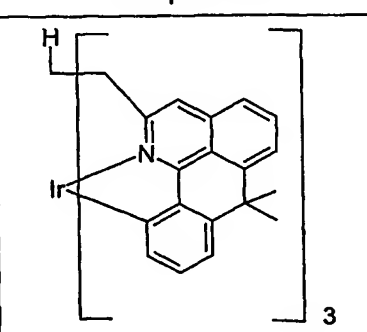
25

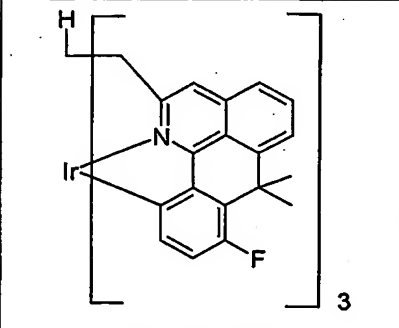
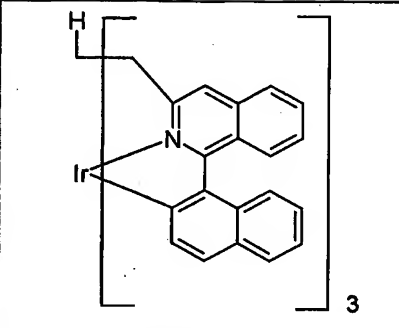
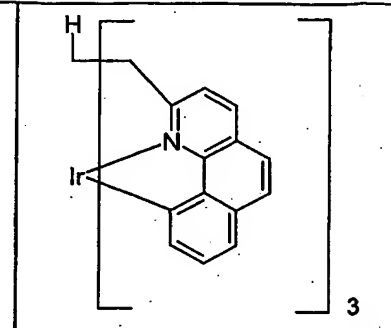
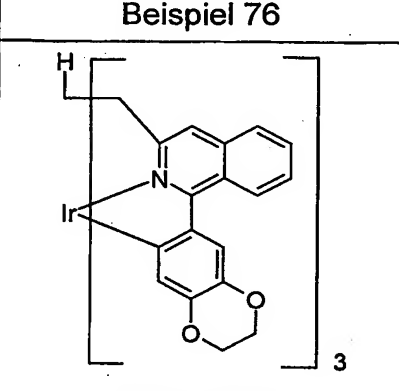
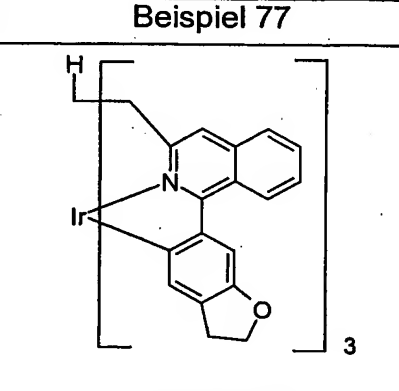
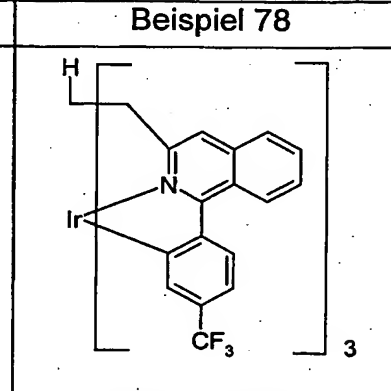
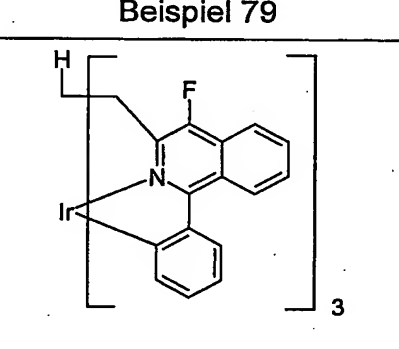
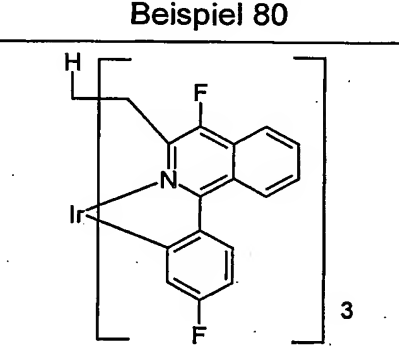
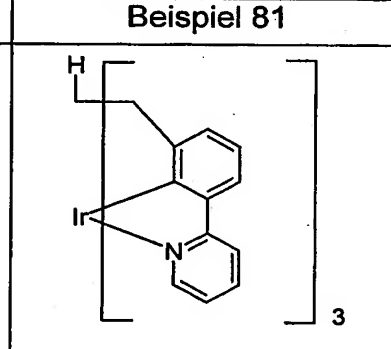
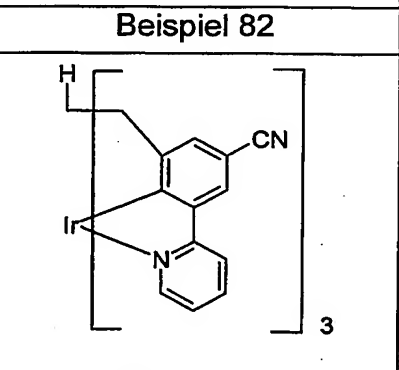
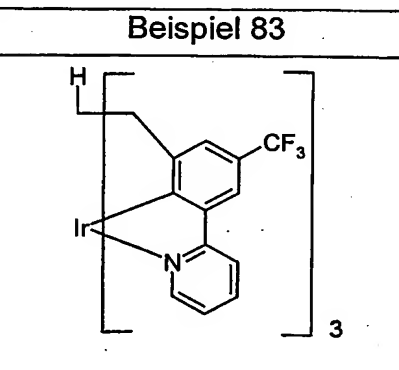
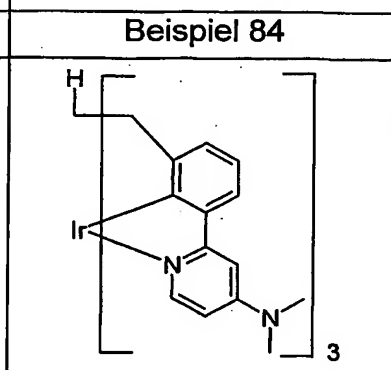
		
Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
		
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
		
Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24
		
Beispiel 25	Beispiel 26	Beispiel 27

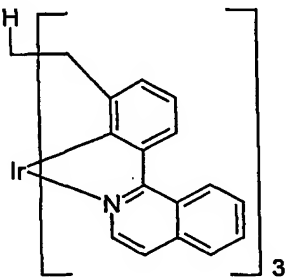
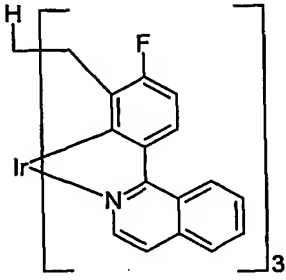
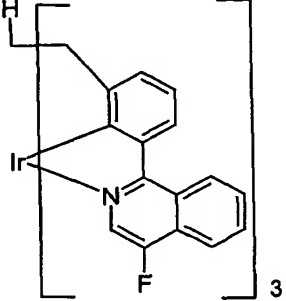
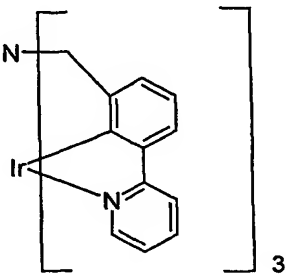
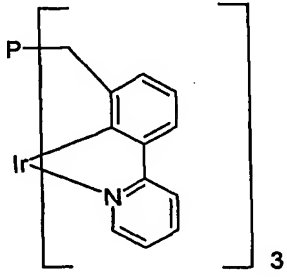
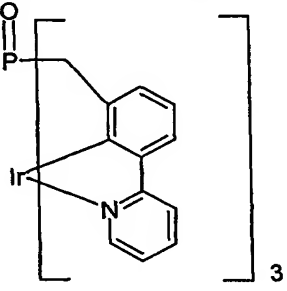
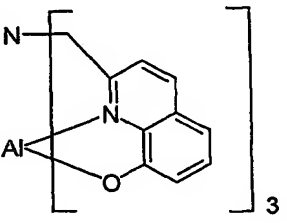
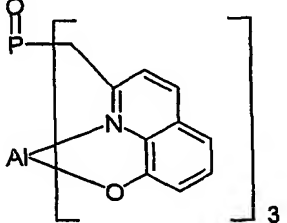
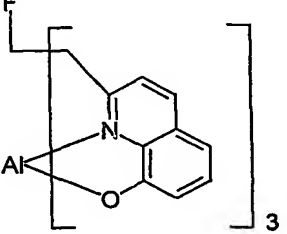
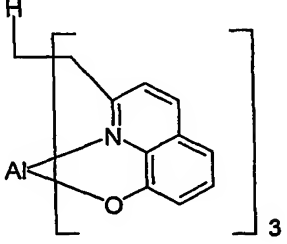
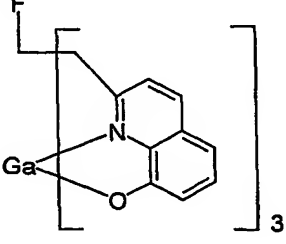
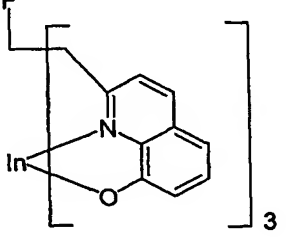
 <p>Beispiel 28</p>	 <p>Beispiel 29</p>	 <p>Beispiel 30</p>
 <p>Beispiel 31</p>	 <p>Beispiel 32</p>	 <p>Beispiel 33</p>
 <p>Beispiel 34</p>	 <p>Beispiel 35</p>	 <p>Beispiel 36</p>
 <p>Beispiel 37</p>	 <p>Beispiel 38</p>	 <p>Beispiel 39</p>

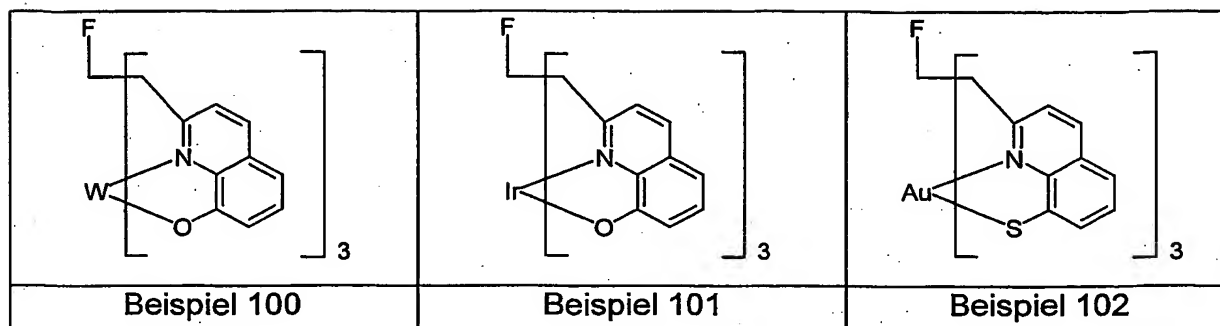
		
Beispiel 40	Beispiel 41	Beispiel 42
		
Beispiel 43	Beispiel 44	Beispiel 45
		
Beispiel 46	Beispiel 47	Beispiel 48
		
Beispiel 49	Beispiel 50	Beispiel 51

		
Beispiel 52	Beispiel 53	Beispiel 54
		
Beispiel 55	Beispiel 56	Beispiel 57
		
Beispiel 58	Beispiel 59	Beispiel 60
		
Beispiel 61	Beispiel 62	Beispiel 63

 Beispiel 64	 Beispiel 65	 Beispiel 66
 Beispiel 67	 Beispiel 68	 Beispiel 69
 Beispiel 70	 Beispiel 71	 Beispiel 72
 Beispiel 73	 Beispiel 74	 Beispiel 75

		
Beispiel 76	Beispiel 77	Beispiel 78
		
Beispiel 79	Beispiel 80	Beispiel 81
		
Beispiel 82	Beispiel 83	Beispiel 84
		
Beispiel 85	Beispiel 86	Beispiel 87

		
Beispiel 88	Beispiel 89	Beispiel 90
		
Beispiel 91	Beispiel 92	Beispiel 93
		
Beispiel 94	Beispiel 95	Beispiel 96
		
Beispiel 97	Beispiel 98	Beispiel 99



Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen - z.B. Verbindungen gemäß den Beispielen 7, 14, 26, 27, 37, 38, 39 und 41 – können beispielsweise als Co-Monomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder auch nicht-konjugierter Polymere oder auch als Kern von Dendrimern - z.B. Verbindungen gemäß den Beispielen 14 und 26 – Verwendung finden. Die entsprechende Einpolymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität.

So können sie u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP-A-842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP-A- 707020 oder EP-A-894107), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-carbazole (z.B. gemäß den Anmeldungen DE 10304819.7 und DE 10328627.6), Polyvinylcarbazole oder auch Polythiophene (z. B. gemäß EP-A-1028136), oder auch Copolymere aus mehreren diese Einheiten., einpolymerisiert werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit konjugierte, teilkonjugierte und nicht-konjugierte Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) bis (41), wobei ein oder mehrere der oben definierten R eine Bindung zum Polymer oder Dendrimer darstellt.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Metallkomplexe natürlich auch weiter funktionalisiert werden und so zu *erweiterten Metallkomplexen* umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gem. SUZUKI oder mit Aminen gem. HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, Polymere, Dendrimere oder wie oben beschrieben weiter funktionalisierten Verbindungen finden Verwendung als aktive Komponenten in elektronischen Bauteilen, wie z. B. Organischen Leuchtdioden (OLEDs), Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs),

Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), Organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser).

Aktive Komponenten sind beispielsweise Ladungsinjektions- oder Ladungstransportmaterialien, Ladungsblockiermaterialien und Emissionsmaterialien. Für diese Funktion zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders gute Eigenschaften, wie einerseits vorne schon erläutert und andererseits im folgenden noch näher ausgeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist also weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen in elektronischen Bauteilen.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind elektronische Bauteile, wie z. B. Organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), Organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organische Dünnschichttransistoren (OTFTs), Organische Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser), insbesondere aber organische Leuchtdioden (OLEDs), die ein oder mehrere der erfindungsgemäßen Verbindungen, Polymere oder Dendrimere enthalten.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele für Ladungstranport- bzw. Lochblockermaterialien näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe, wie beispielsweise Emissionsmaterialien, herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

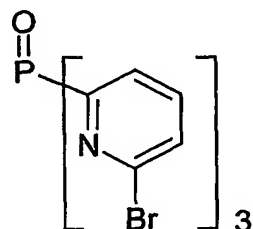
Beispiele:

Synthese von homoleptischen Aluminium-, Eisen- und Lanthan-Chelatkomplexen mit hexapodalen Liganden:

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH bzw. ABCR [2-Methoxybenzoesäure, 2-Brom-4-fluorphenol, 2-Brom-5-fluorphenol, Kaliumfluorid (sprühgetrocknet), Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST), Tri-*tert*-butylphosphin, Palladium(II)acetat, Pyridiniumhydrochlorid, Aluminium-tri-*iso*-propylat, 10 Gew.-%ige Lösung von Tris(2-methoxyethanolato)lanthan(III) in 2-Methoxyethanol] bezogen. Tris(2-brom-6-

pyridyl)phosphin und Tris(2-brom-6-pyridyl)methanol wurden, wie in WO 98/22148 beschrieben, dargestellt.

Beispiel 1: Tris(2-brom-6-pyridyl)phosphinoxid

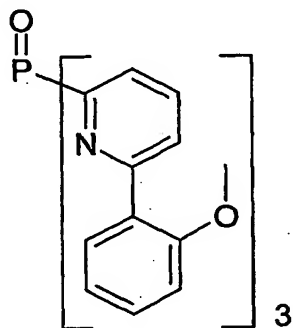


Eine zum Sieden erhitzte Suspension von 50.2 g (100.0 mmol) Tris(2-brom-6-pyridyl)phosphin in 500 ml Chloroform wurde unter intensivem Rühren tropfenweise mit einer Mischung aus 11 ml 35 Gew.-%igem H_2O_2 und 50 ml Wasser versetzt, wodurch man eine klare Lösung erhielt. Nach 5 h Rühren unter Rückfluß ließ man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen. Die Lösung wurde mit 500 ml Wasser gewaschen, die organische Phase wurde abgetrennt und im Vakuum auf 50 ml eingengt. Nach 2 h Stehen wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, dreimal mit 100 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum bei 70 °C getrocknet. Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99.0% betrug 47,1 g (90.9 %).

^1H -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 8.14 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 5.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 3 H, H-3), 7.69 (ddd, $^4J_{\text{HP}} = 4.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 3 H, H-4), 7.61 (ddd, $^5J_{\text{HP}} = 2.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 3 H, H-5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 11.8 (s).

Beispiel 2: Tris(6-(2-methoxyphenyl)-2-pyridyl)phosphinoxid



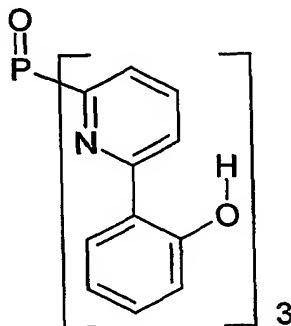
Eine gut gerührte Suspension von 38.8 g (75.0mmol) Tris(2-brom-6-pyridyl)phosphinoxid, 51.3 g (337.5 mmol) 2-Methoxybenzolboronsäure und 43.1 g

(742.5 mmol) Kaliumfluorid in 750 ml wasserfreiem THF wurde mit 593 mg (2.93 mmol) Tri-*tert*-butylphosphin und dann mit 505 mg (2.25 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 1500 ml Essigsäureethylester und 1000 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit 500 ml Wasser und einmal mit 500 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen der organischen Phase im Vakuum (Enddruck 1 mbar, Temperatur 90 °C) verblieben 44.3 g (98.5 %) eines fahlgelben hochviskosen Öls, das ohne Reinigung weiter umgesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8.14 (ddd, 3H), 8.02 (ddd, 3 H), 7.85 (dd, 3 H), 7.76 (ddd, 3 H), 7.30 (ddd, 3 H), 6.94 (dd, 3 H), 6.87 (ddd, 3 H), 3.10 (s, 9 H, CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 14.0 (s).

Beispiel 3: Tris(6-(2-hydroxyphenyl)-2-pyridyl)phosphinoxid, (PPL-01)

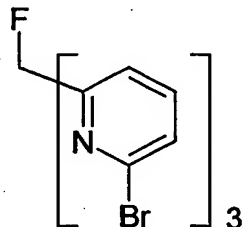


Eine Mischung aus 30.0 g (50 mmol) Tris(6-(2-methoxyphenyl)-2-pyridyl)phosphinoxid und 104.0 g (900 mmol) Pyridiniumhydrochlorid wurden 12 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen der Schmelze auf 80 °C wurde mit 300 ml Wasser und dann mit einer Lösung von 44.9 g (800 mmol) Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser versetzt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit 500 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 500 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Abziehen des Dichlormethans wurde der ölige Rückstand in 100 ml Methyl-*tert*-butylether aufgenommen und mit 100 ml *n*-Heptan versetzt. Nach 12 h Stehen wurden die farblosen Kristalle abgesaugt und aus Methyl-*tert*-butylether / *n*-Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 10.9 g (39.1%) bei einer Reinheit von größer 99.0% nach $^1\text{H-NMR}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 14.33 (s, 3H, OH), 8.45 (m, 3H), 8.13 (m, 3H), 7.88 (m, 3H), 7.61 (m, 3H), 7.23 (m, 3H), 7.01 (m, 3H), 6.90 (m, 3H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 10.3 (s).

Beispiel 4: Tris(2-brom-6-pyridyl)fluormethan

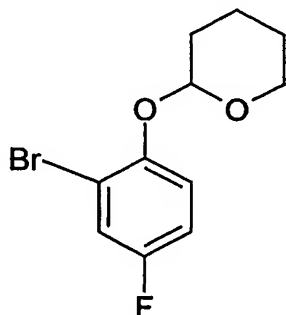


Eine Lösung von 50.0 g (100 mmol) Tris(2-brom-6-pyridyl)methanol in 750 ml Dichlormethan wurde unter gutem Rühren tropfenweise mit 47.3 ml (400 mmol) Diethylaminoschwefeltrifluorid versetzt. Anschließend wurde 30 min. unter Rückfluß erhitzt, dann wurde die Reaktionsmischung auf 5 °C abgekühlt und unter gutem Rühren (stark exotherm!!!) mit 300 ml Wasser und anschließend mit einer Lösung von 64.0 g (1600 mmol) Natriumhydroxid in 600 ml Wasser (stark exotherm!!!) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige wurde zweimal mit 200 ml Dichlormethan gewaschen, die vereinigten organischen Phasen wurden über Calciumchlorid getrocknet und anschließend vom Dichlormethan befreit. Der verbliebene rotbraune Kristallbrei wurde in 100 ml Methanol aufgenommen und abfiltriert. Nach waschen mit Methanol wurden die farblosen bis beigen Kristalle im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 47.4 g (91.3 %) bei einer Reinheit von größer 99.0% nach ^1H -NMR.

^1H -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7.58 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^5J_{\text{FH}} = 0.7$ Hz, 1 H, H-4), 7.53 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 1 H, H-3), 7.45 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 0.9$ Hz, 1 H, H-5).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = -146.2 (s).

Beispiel 5: 2-Brom-4-fluor-1-(tetrahydropyran-2-yloxy)-benzol

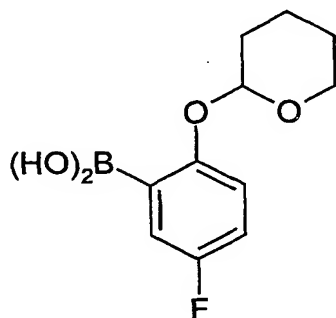


Ein Gemisch von 478.0 ml (5.24 mol) 3,4-Dihydropyran und 750 ml Dichlormethan wurde mit 65.4 g (260 mmol) Pyridinium-p-toluolsulfonat versetzt. Anschließend wurde eine Lösung von 500.0 g (2.62 mmol) 2-Brom-4-fluorphenol in 500 ml Dichlormethan zugetropft. Nach 24 h Rühren wurde die Reaktionsmischung mit einer Lösung von 50 g Kaliumcarbonat in 500 ml Wasser, und dann mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Kaliumcarbonat getrocknet und nach Befreien vom Lösungsmittel von Kaliumcarbonat mittels einer Vigreux-Kolonne (40 cm) fraktioniert destilliert (ca. 1 mbar, Kopftemperatur 79 bis 82 °C). Das Produkt wurde als farbloses niederviskoses Öl erhalten. Die Ausbeute betrug 520.5 g (72.2 %) bei einer Reinheit von größer 98.0% nach ^1H -NMR.

^1H -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7.27 (dd, $^3J_{\text{FH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 1 H, H-3), 7.10 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 5.0$ Hz, 1 H, H-6), 6.93 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{FH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 1 H, H-5), 5.39 (m, 1 H, CH), 3.88 (m, 1 H, CH_2O), 3.59 (m, 1 H, CH_2O), 2.12 – 1.53 (m, 6 H, CH_2).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = -121.1 (s).

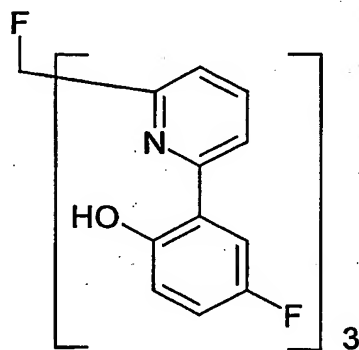
Beispiel 6: 5-Fluor-2-(tetrahydropyran-2-yloxy)-benzolboronsäure



Aus 48.6 g (2.00 mol) Magnesium und 510 g (1.85 mol) 2-Brom-4-fluor-1-(tetrahydropyran-2-yloxy)-benzol in 1250 ml THF wurde ein Grignardreagenz dargestellt. Dieses Grignardreagenz wurde langsam zu einer Mischung von 241.6 ml (2.00 mol) Trimethylborat in 500 ml THF bei -78 °C zugetropft. Nach vollendeter Zugabe ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysierte durch Zugabe von 100 ml gesättigter Kaliumcarbonatlösung und 1000 ml Wasser. Die organische Phase wurde mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen (1 x 500 ml) und anschließend zur Trockene eingengt. Die Ausbeute betrug 428.2 g (1.78 mol), wobei das Produkt als wachsartiger Feststoff anfiel und

wechselnde Anteile an Boronsäureanhydrid und Borinsäuren enthielt und in der folgenden Stufe ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde.

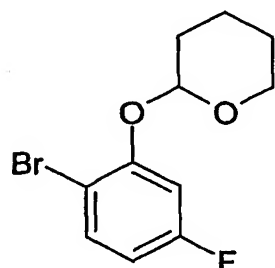
Beispiel 7: Tris(6-(5-fluor-2-hydroxyphenyl)-2-pyridyl)-fluormethan, (PPL-02)



Durchführung der Suzuki-Kupplung analog Beispiel 2, wobei 51.9 g (100 mmol) Tris(2-brom-6-pyridyl)fluormethan (Beispiel 4), 108.0 g (450 mmol) 5-Fluor-2-(tetrahydropyran-2-yloxy)-benzolboronsäure (Beispiel 6), 57.5 g (990 mmol) Kaliumfluorid, 1.35 g (6 mmol) Palladium(II)acetat und 1.8 ml (8 mmol) Tri-tert-butylphosphin in 1000 ml THF zum Einsatz kamen.

Nach 6 h unter Rückfluß wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer vom THF befreit, der breiige Rückstand wurde in 1000 ml Methanol aufgenommen, mit einem Gemisch von 300 ml Wasser und 55 ml 5 N HCl versetzt und anschließend 3 h bei 50 °C nachgerührt. Der entstandene Kristallbrei wurde abgesaugt (P3), mit Methanol gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus wenig Chloroform unter Zugabe von Methanol ergab 53.2 g (89.0 %) des Produkts in Form von farblosen Kristallen mit einer Reinheit von größer 99.0 % nach $^1\text{H-NMR}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 12.34 (s, 3 H, OH), 7.99 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 3 H, H-4-Py), 7.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 3 H, H-5-Py), 7.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 3 H, H-3-Py), 7.45 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 3.0$ Hz, 3 H, H-3), 6.95 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{FH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 3 H, H-4), 6.76 (dd, $^3J_{\text{FH}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 3 H, H-6).

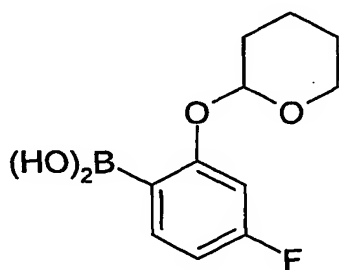
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = -144.9 (s, 1 F), -125.9 (s, 3 F).

Beispiel 8: 2-Brom-5-fluor-1-(tetrahydropyran-2-yloxy)-benzol

Durchführung analog Beispiel 5. Einsatz von 478.0 ml (5.24 mol) 3,4-Dihydropyran, 65.4 g (260 mmol) Pyridinium-p-toluolsulfonat und 500.0 g (2.62 mmol) 2-Brom-5-fluorphenol. Die Ausbeute betrug 562.2 g (78.0 %) bei einer Reinheit von größer 98.0% nach $^1\text{H-NMR}$.

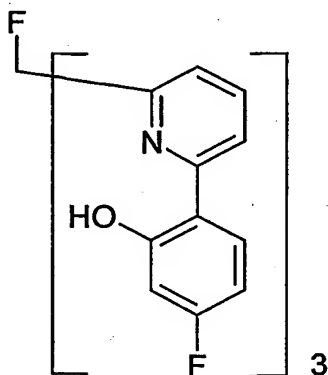
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7.45 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 6.4$ Hz, 1 H, H-3), 6.92 (dd, $^3J_{\text{FH}} = 10.7$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 2.7$ Hz, 1 H, H-6), 6.60 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{FH}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 1 H, H-4), 5.46 (m, 1 H, CH), 3.84 (m, 1 H, CH_2O), 3.62 (m, 1 H, CH_2O), 2.14 – 1.56 (m, 6 H, CH_2).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = -112.7 (s).

Beispiel 9: 4-Fluor-2-(tetrahydropyran-2-yloxy)-benzolboronsäure

Durchführung analog Beispiel 6. Einsatz von 48.6 g (2.00 mol) Magnesium, 510 g (1.85 mol) 2-Brom-5-fluor-1-(tetrahydropyran-2-yloxy)-benzol und 241.6 ml (2.00 mol) Trimethylborat. Die Ausbeute betrug 434.5 g (1.81 mol), wobei das Produkt als wachsartiger Feststoff anfiel und wechselnde Anteile an Boronsäureanhydriden und Borinsäuren enthielt und in der folgenden Stufe ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde.

Beispiel 10: Tris(6-(4fluor-2-hydroxyphenyl)-2-pyridyl)-fluormethan,
(PPL-03)

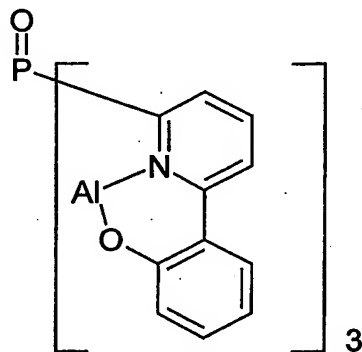


Durchführung analog Beispiel 7. Einsatz von 51.9 g (100 mmol) Tris(2-brom-6-pyridyl)fluormethan (Beispiel 4), 108.0 g (450 mmol) 4-Fluor-2-(tetrahydropyran-2-yloxy)-benzolboronsäure (Beispiel 9), 57.5 g (990 mmol) Kaliumfluorid, 1.35 g (6 mmol) Palladium(II)acetat und 1.8 ml (8 mmol) Tri-tert-butylphosphin. Die Ausbeute betrug 56.9 g (95.5 %) des Produkts in Form von farblosen Kristallen mit einer Reinheit von größer 99.0 % nach $^1\text{H-NMR}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 13.01 (s, 3 H, OH), 7.96 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 3 H, H-4-Py), 7.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 3 H, H-5-Py), 7.75 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 6.4$ Hz, 3 H, H-6), 7.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 3 H, H-3-Py), 6.59 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{FH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 3 H, H-5), 6.51 (dd, $^3J_{\text{FH}} = 10.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 3 H, H-3).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = -144.7 (s, 1 F), -108.6 (s, 3 F).

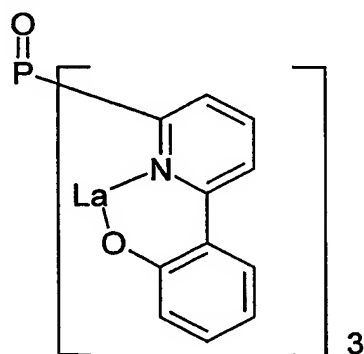
Beispiel 11: Mono[tris(6-(2-oxyphenyl)-2-pyridyl)phosphinoxido]aluminium(III);
Al-PPL-01



Eine Lösung von 5.58 g (10 mmol) Tris(6-(2-hydroxyphenyl)-2-pyridyl)phosphinoxid (Beispiel 3) in 100 ml Toluol wurde bei 80 °C während 30 min. mit einer Lösung von 2.04 g (10 mmol) Tris(*iso*-propanolato)aluminium(III) in 50 ml Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde der farblose Niederschlag abgesaugt, mit Toluol (1 x 25 ml) gewaschen und getrocknet. Wiederholte Umkristallisation aus DMSO ergab 5.03 g (86.5 %) des Komplexes bei einer Reinheit von 99.8 % nach HPLC. MS (FAB): m/e = 582.

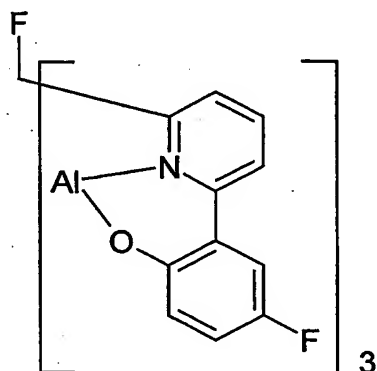
Beispiel 12: Mono[tris(6-(2-oxyphenyl)-2-pyridyl)phosphinoxido]lanthan(III);

La-PPL-01



Eine Lösung von 5.58 g (10 mmol) Tris(6-(2-hydroxyphenyl)-2-pyridyl)phosphinoxid (Beispiel 3) in 100 ml Toluol wurde bei 80 °C während 30 min. mit 36.4 ml (10 mmol) einer 10 Gew.-%igen Lösung von Tris(2-methoxy-ethanolato)lanthan(III) in 2-Methoxyethanol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde der farblose Niederschlag abgesaugt, mit Toluol (1 x 25 ml) gewaschen und getrocknet. Wiederholte Umkristallisation aus DMSO ergab 5.68 g (81.7 %) des Komplexes bei einer Reinheit von 99.8 % nach HPLC. MS (FAB): m/e = 693.

Beispiel 13: Mono[tris(6-(5-fluor-2-oxyphenyl)-2-pyridyl)fluormethanato]aluminium(III); Al-PPL-02



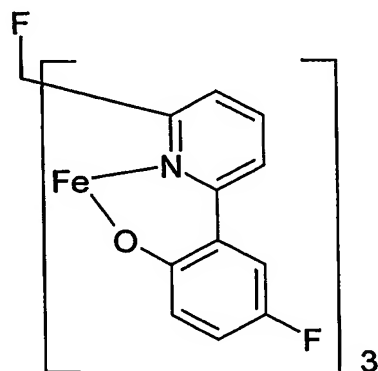
Eine Lösung von 5.96 g (10 mmol) Tris(6-(5-fluor-2-hydroxyphenyl)-2-pyridyl)-fluormethan (Beispiel 7) in 200 ml THF wurde zunächst mit 19.4 ml (240 mmol) Pyridin und dann tropfenweise bei Raumtemperatur während 30 min. mit einer Lösung von 20 ml einer 0.5 N Aluminiumchlorid-Lösung in Ethanol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde der farblose Niederschlag abgesaugt, mit THF (3 x 50 ml) und Ethanol (3 x 50 ml) gewaschen und dann getrocknet. Wiederholte Umkristallisation aus DMSO (200 ml) ergab 5.59 g (90.3 %) des fahlgelben Komplexes bei einer Reinheit von 99.9 % nach ^1H -NMR.

^1H -NMR (DMSO- d_6): δ [ppm] = 8.23 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 3 H, H-4-Py), 8.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 3 H, H-5-Py), 7.99 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 3.4$ Hz, 3 H, H-3-Py), 7.69 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 3.0$ Hz, 3 H, H-3), 7.03 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{FH}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 3 H, H-4), 6.19 (dd, $^3J_{\text{FH}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 3 H, H-6).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6): δ [ppm] = -177.5 (s, 1 F), -128.6 (s, 3 F).

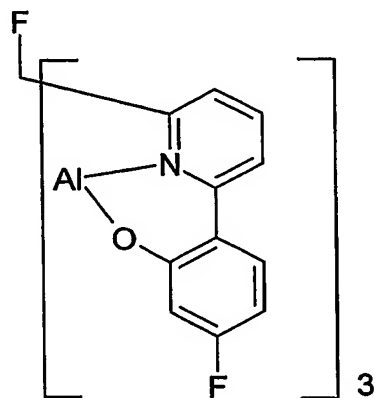
T_g : 178 °C.

Beispiel 14: Mono[tris(6-(5-fluor-2-oxyphenyl)-2-pyridyl)fluormethanato]
eisen(III); Fe-PPL2



Durchführung analog Beispiel 13. Einsatz von 5.96 g (10 mmol) Tris(6-(5-fluor-2-hydroxyphenyl)-2-pyridyl)-fluormethan (Beispiel 10) und 20 ml einer 0.5 N Eisen(III)chlorid x 6 H₂O-Lösung in Ethanol. Wiederholte Umkristallisation aus DMSO (200 ml) unter Zugabe von 100 ml Ethanol nach Abkühlen der Lösung auf 120 °C ergab 5.39 g (83.1 %) des schwarzen Komplexes.
MS (FAB): m/e = 648.

Beispiel 15: Mono[tris(6-(4-fluor-2-oxyphenyl)-2-pyridyl)fluormethanato]
aluminium(III); Al-PPL3



Durchführung analog Beispiel 13. Einsatz von 5.96 g (10 mmol) Tris(6-(4-fluor-2-hydroxyphenyl)-2-pyridyl)-fluormethan (Beispiel 10) und 20 ml einer 0.5 N Aluminiumchlorid-Lösung in Ethanol. Wiederholte Umkristallisation aus DMSO

(200 ml) ergab 5.32 g (86.0 %) des fahlgelben Komplexes bei einer Reinheit von 99.9 % nach ^1H -NMR.

^1H -NMR (DMSO- d_6): δ [ppm] = 8.24 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 3 H, H-4-Py), 8.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 3 H, H-5-Py), 7.97 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 3.4$ Hz, 3 H, H-3-Py), 7.92 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 7.0$ Hz, 3 H, H-6), 6.53 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{FH}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 3 H, H-5), 5.92 (dd, $^3J_{\text{FH}} = 11.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 3 H, H-3).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6): δ [ppm] = -178.4 (s, 1 F), -109.5 (s, 3 F).

T_g : 197 °C.

Vergleichsexperimente zur Hydrolysestabilität

Beispiel 16:

In einem Vergleichsexperiment wurde die Hydrolysestabilität des polypodalen Aluminiumkomplexes Mono[tris(6-(5-fluor-2-oxyphenyl)-2-pyridyl)fluormethanato]aluminium(III) (Al-PPL-2), gemäß Beispiel 13, mit der des strukturell analogen, aber nicht polypodalen Variante, Tris[5-fluor-2-oxyphenyl)2-pyridylato]aluminium(III), das in der Anmeldung JP 09176629 A2 als OLED-Material beschrieben wird, verglichen. Dazu wurde von beiden Komplexen eine 10 mmolare Lösung in trockenem DMSO- d_6 unter Inertgasatmosphäre hergestellt. Diese Lösung wurde mit Hilfe der ^1H - und der ^{19}F -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Anschließend wurden diese Lösungen mit der 1000 molaren Menge Wasser bei Raumtemperatur versetzt und nach 10 min. stehen erneut mit Hilfe der ^1H - und der ^{19}F -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im Fall des polypodalen Aluminiumkomplexes Mono[tris(6-(5-fluor-2-oxyphenyl)-2-pyridyl)fluormethanato]aluminium(III) (Al-PPL-2), gemäß Beispiel 13, konnte keinerlei Veränderung der NMR festgestellt werden. Im Gegensatz dazu, war im Falle des nicht polypodalen Tris(5-fluor-2-oxyphenyl)2-pyridylato)aluminium(III), eine vollständige Zersetzung des Komplexes zu beobachten, erkennbar am Auftreten der Protonen- und Fluorsignale des nicht koordinierten Liganden. Selbst nach fünfstündigem Erhitzen der oben beschriebenen Hydrolysemischung auf 180 °C war kein Anzeichen einer Zersetzung des polypodalen Aluminiumkomplexes Al-PPL-2, gemäß Beispiel 13, nachzuweisen. Dieses Vergleichsexperiment demonstriert eindringlich die exzellente Hydrolysestabilität der erfindungsgemäßen polypodalen Komplexe.

Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, die erfindungsgemäße Verbindungen enthalten.

Die Herstellung der OLEDs erfolgte nach einem allgemeinen Verfahren, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation zur Optimierung der Effizienz bzw. der Farbe) angepaßt wurde. Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in DE10330761.3 oder auch DE 10261545.4 beschrieben, dargestellt werden.

Beispiel 17: Deviceaufbau

Die folgenden Beispiele zeigen die Ergebnisse verschiedener OLEDs, sowohl mit Phosphoreszenzemittern als auch Fluoreszenzemittern, wobei erfindungsgemäße Verbindungen im ersten Fall als Lochblockiermaterialien eingesetzt wurden und BCP und BAQ als Vergleichsmaterialien (siehe Tabelle 1) verwendet wurden. Im zweiten Fall wurde eine erfindungsgemäße Verbindung als Elektronentransportmaterial und AlQ₃ als entsprechendes Vergleichsmaterial (siehe Tabelle 2) verwendet. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien und Schichtdicken (außer der HBLs) waren zur besseren Vergleichbarkeit identisch.

Gemäß dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden phosphoreszierende OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT (HIL)	60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen als Baytron P von H. C. Starck; Poly-(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen))
NaphDATA (HTL)	20 nm (aufgedampft; bezogen von SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenylamino)-triphenylamin)
S-TAD (HTL)	20 nm (aufgedampft; hergestellt nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren)
(EML)	Materialien und Schichtdicken: siehe Tabelle 1 oder 2
(HBL)	wenn vorhanden, Materialien und Schichtdicken: siehe Tabelle 1
(ETL)	Materialien und Schichtdicken: siehe Tabelle 1 oder 2
Ba-Al (Kathode)	3 nm Ba, darauf 150 nm Al.

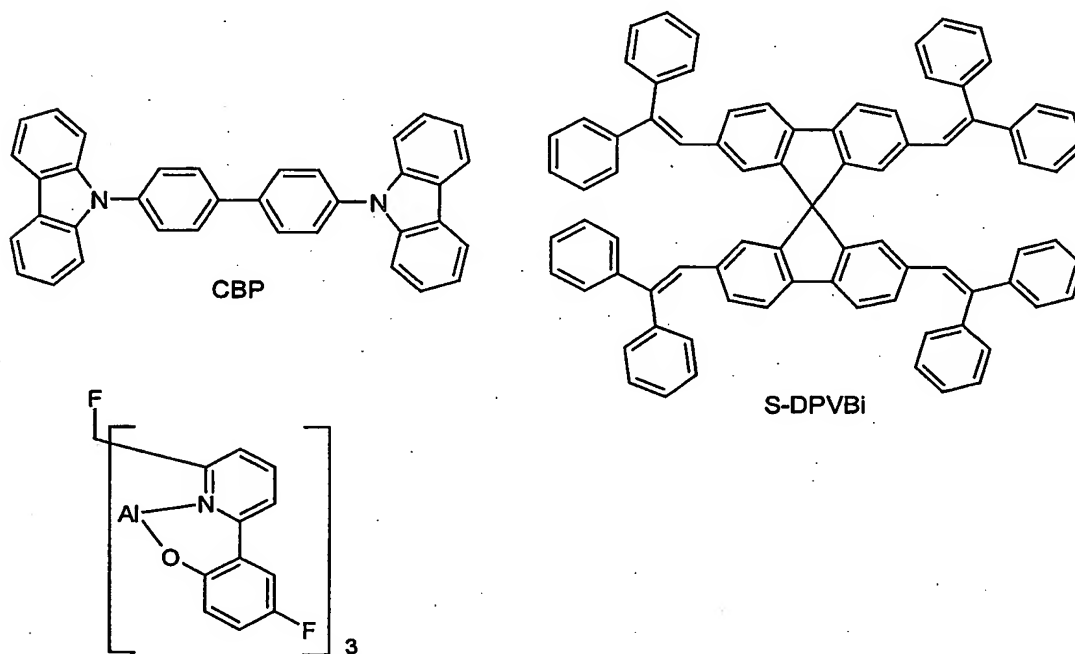
Diese noch nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit der OLED bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm² auf die Hälfte abgesunken ist.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der erfindungsgemäßen OLEDs bei Verwendung des Phosphoreszenzemitters Ir(PPy)₃ dotiert zu 10% in CBP (4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl) und Verwendung des Komplexes Al-PPL2, gemäß Beispiel 13, als

Lochblockiermaterial und einem Vergleichsbeispiel (mit BAQ) zusammengestellt. In Tabelle 1 sind lediglich die Lochblockierschicht und die Elektronentransportschicht (Zusammensetzung und Schichtdicke) aufgeführt. Als Elektronentransportmaterial wurde AlQ₃ (Tris(8-hydroxychinolinato)aluminium(III)), bezogen von SynTec, eingesetzt. Die anderen Schichten entsprechen dem oben genannten Aufbau.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der erfindungsgemäßen OLEDs bei Verwendung eines Fluoreszenzemitters und Verwendung des Komplexes Al-PPL2, gemäß Beispiel 13, als Elektronentransportmaterial und einiger Vergleichsbeispiele (mit dem Elektronentransportmaterial AlQ₃) zusammengefasst. In Tabelle 2 sind lediglich die Emitterschicht und die Elektronentransportschicht (Zusammensetzung und Schichtdicke) aufgeführt. Die anderen Schichten entsprechen dem oben genannten Aufbau.

Die oben bzw. in den Tabellen 1 und 2 verwendeten Abkürzungen entsprechen den folgenden Verbindungen:



Al-PPL02, gemäß Bsp. 13

47

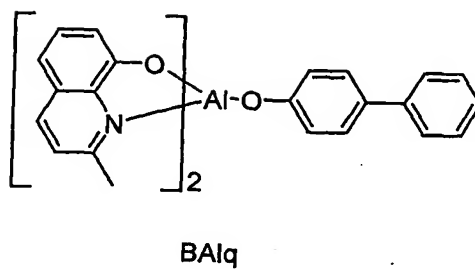
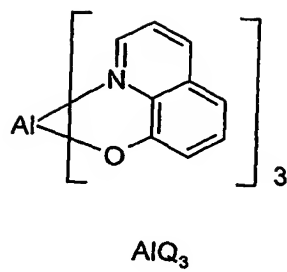
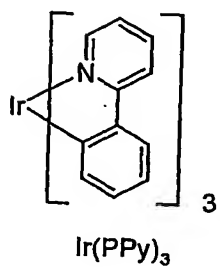


Tabelle 1:

Beispiel	HBL	ETL	Max. Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 100 cd/m ²	Leistungseffizienz (lm/W) bei max. Effizienz	CIE (x, y)	Lebensdauer (h) bei 10 mA/cm ²
Beispiel T1	Al-PPL2 (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	30.0	5.1	16.5	0.32 / 0.62	600
Beispiel T2 (Vergleich)	BAIq (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	18.3	5.1	8.5	0.32 / 0.62	250
Beispiel T3	Al-PPL2 (20 nm)	—	22.9	3.2	23.2	0.32 / 0.62	290
Beispiel T4 (Vergleich)	BAIq (20 nm)	—	16.5	5.3	8.8	0.32 / 0.62	180

Tabelle 2:

Beispiel	EML	ETL	Max. Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 100 cd/m ²	Leistungseffizienz (lm/W) bei max. Effizienz	CIE (x, y)	Lebensdauer (h) bei 10 mA/cm ²
Beispiel S1	S-DPVBi (30 nm)	Al-PPL2 (10 nm)	4.7	3.6	3.8	0.16 / 0.20	800
Beispiel S2 (Vergleich)	S-DPVBi (30 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	3.9	4.9	2.4	0.16 / 0.20	640

Tabelle 1 zeigt, daß die Verwendung von Al-PPL2 in phosphoreszierenden OLEDs als Lochblockiermaterial die Effizienz, insbesondere die Leistungseffizienz der OLED, im Vergleich zu BAQ, deutlich steigert, wobei typischerweise eine Verdopplung der Leistungseffizienz beobachtet wurde. Dabei wurde auch die Lebensdauer deutlich verbessert. Die Beispiele zeigen, daß sogar die Elektronentransportschicht weggelassen werden kann, was eine deutliche Vereinfachung des Deviceaufbaus darstellt.

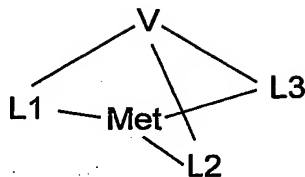
Bei Verwendung von Al-PPL2 als Elektronentransportmaterial in fluoreszierenden OLEDs wird ebenfalls die Effizienz, Leistungseffizienz und Lebensdauer deutlich verbessert, wie Tabelle 2 zu entnehmen ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß phosphoreszierende und fluoreszierende OLEDs, die erfindungsgemäße Verbindungen wie Al-PPL2 als Lochblockiermaterialien oder Elektronentransportmaterialien enthalten, hohe Effizienzen bei gleichzeitig langen Lebensdauern und niedrigen Betriebsspannungen aufweisen, wie man leicht den in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Beispielen entnehmen kann.

50

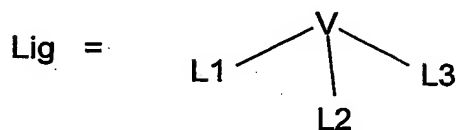
Patentansprüche:

1. Verbindungen gemäß der Struktur 1,



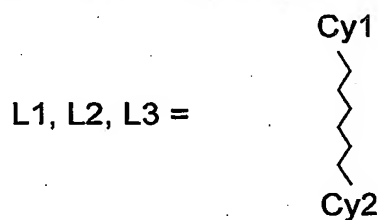
Struktur 1

enthaltend mindestens ein Metall Met, koordiniert an einen polypodalen Liganden Lig gemäß Struktur 2,



Struktur 2

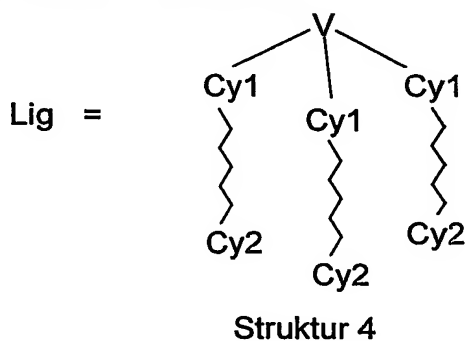
wobei V eine Verbrückungseinheit ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 80 Atome enthält und die drei Teilliganden L1, L2 und L3, die gleich oder verschieden bei jedem Auftreten sein können, kovalent miteinander verbindet, und wobei die drei Teilliganden L1, L2 und L3 der Struktur 3 genügen,



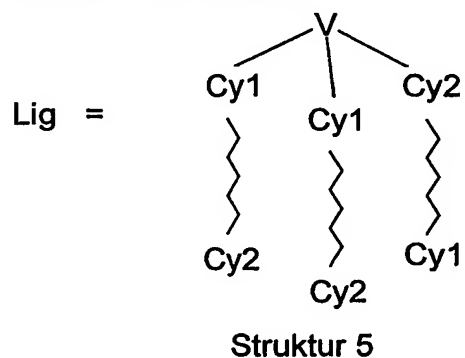
Struktur 3

wobei Cy1 und Cy2, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, substituierten oder unsubstituierten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Homo- oder Heterocyclen bzw. Homo- oder Heteroteilcyclen eines kondensierten Systems entsprechen, die jeweils über ein Ringatom oder über ein exocyclisch an den Homo- oder Heterocyclen gebundenes Atom ionisch, kovalent oder koordinativ an das Metall gebunden sind.

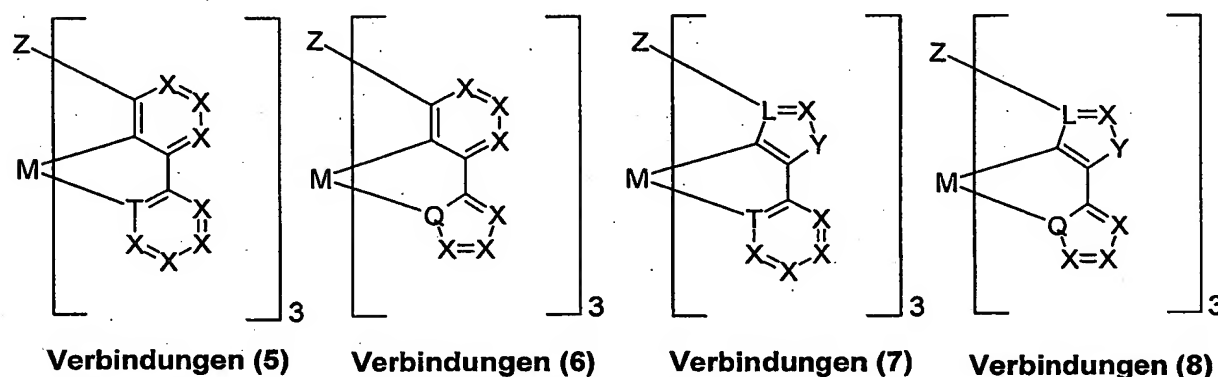
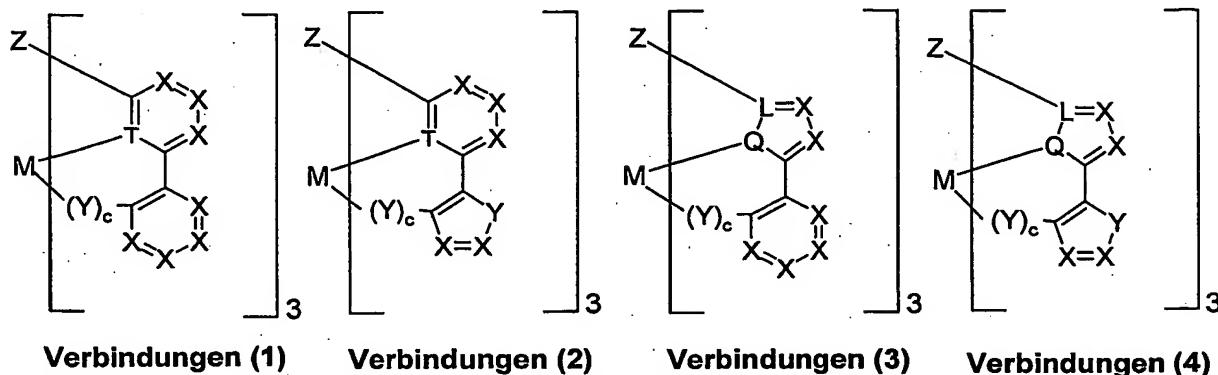
2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese nicht geladen, d.h. nach außen elektrisch neutral, sind.
3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 und / oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß $L1 = L2 = L3$ ist.
4. Verbindungen gemäß Anspruch 1 und / oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß $L1 \neq L2$ ist.
5. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verknüpfungseinheit V als verknüpfendes Atom ein Element der 3., 4. oder 5. Hauptgruppe oder einen 3- bis 6-gliedrigen Homo- oder Heterocyclus enthält.
6. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der polypodale Ligand Lig gemäß Struktur 4 eine *faciale* Koordinationsgeometrie am Metall Met erzeugt.



7. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der polypodale Ligand Lig gemäß Struktur 5 eine *meridionale* Koordinationsgeometrie am Metall Met erzeugt.



8. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, ausgewählt aus den Verbindungen (1) bis (8),

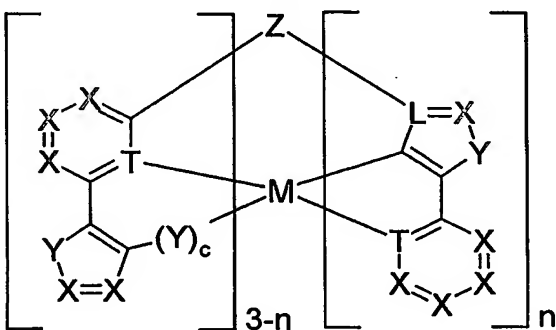


wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

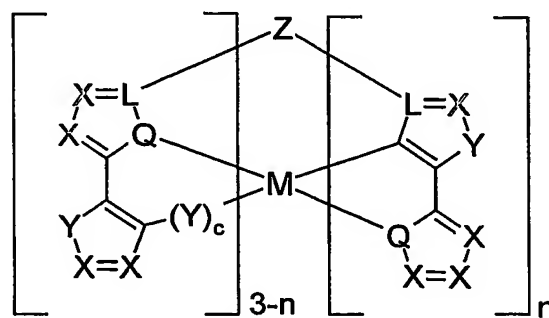
M	Al, Ga, In, Tl, P, As, Sb, Bi, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Cu, Au, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu;
L	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C, N, P;
Q	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, S, Se, Te, N;
T	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P, C;
X	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N, P;
Y	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR ¹ , O, S, Se, Te, SO, SeO, TeO, SO ₂ , SeO ₂ , TeO ₂ ;
Z	B, BR, B(CR ₂) ₃ , B(CR ₂ CR ₂) ₃ , CR, COH, COR ¹ , CF, CCl, CBr, C-I, CNR ¹ ₂ , RC(CR ₂) ₃ , RC(CR ₂ CR ₂) ₃ , RC(SiR ₂) ₃ , RC(SiR ₂ CR ₂) ₃ , RC(CR ₂ SiR ₂) ₃ , RC(SiR ₂ SiR ₂) ₃ , cis,cis-1,3,5-Cyclohexyl, 1,3,5-(CR ₂) ₃ C ₆ H ₃ , SiR, SiOH, SiOR ¹ , RSi(CR ₂) ₃ , RSi(CR ₂ CR ₂) ₃ , RSi(SiR ₂) ₃ , RSi(SiR ₂ CR ₂) ₃ , RSi(CR ₂ SiR ₂) ₃ , RSi(SiR ₂ SiR ₂) ₃ , N, N(CR ₂) ₃ , N(C=O) ₃ , N(CR ₂ CR ₂) ₃ , NO, P, As, Sb, Bi, PO, AsO, SbO, BiO, PSe, AsSe, SbSe, BiSe, PTe, AsTe, SbTe, BiTe;

- R** ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch $-R^1C=CR^1-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$ oder $-CONR^1-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;
- R¹** sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- c** ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

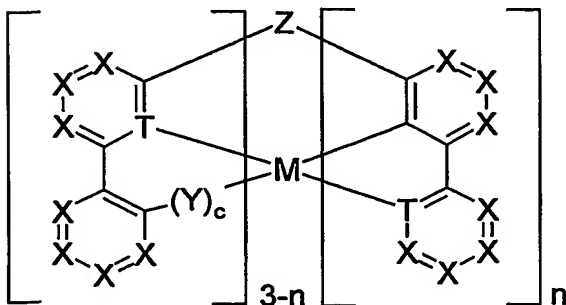
9. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, ausgewählt aus den Verbindungen (9) bis (12),



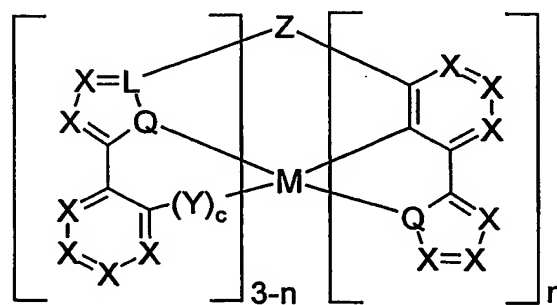
Verbindungen (11)



Verbindungen (12)



Verbindungen (9)

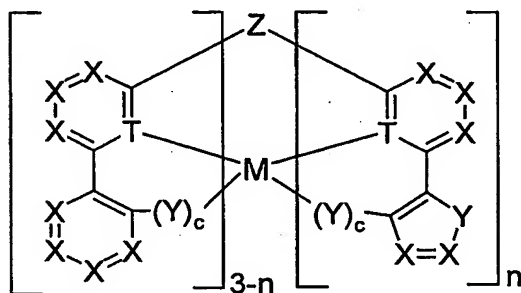


Verbindungen (10)

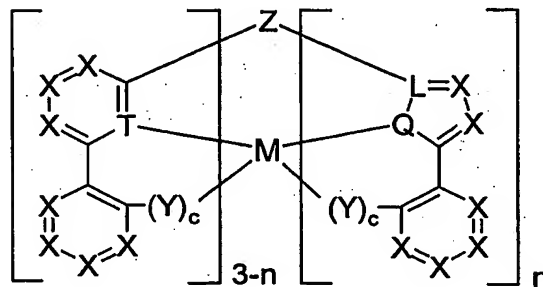
wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R, R¹, und c die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben, und wobei:

n 1 oder 2 ist.

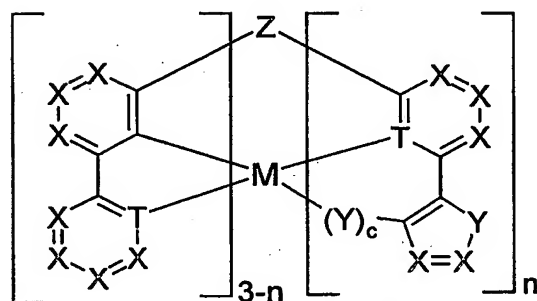
10. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, ausgewählt aus den Verbindungen (13) bis (30),



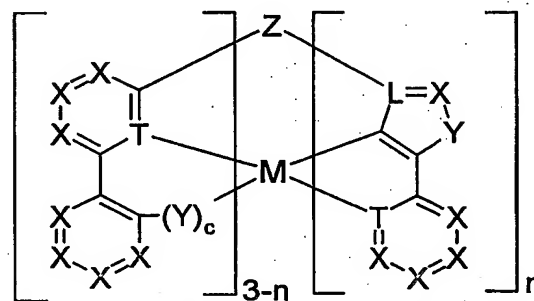
Verbindungen (13)



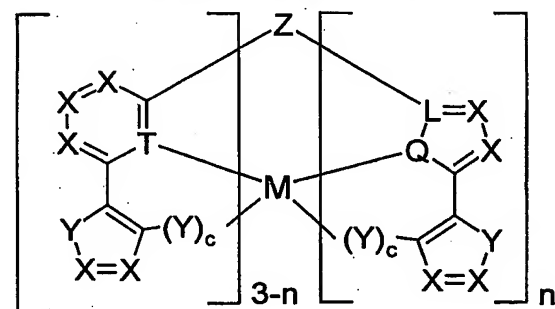
Verbindungen (14)



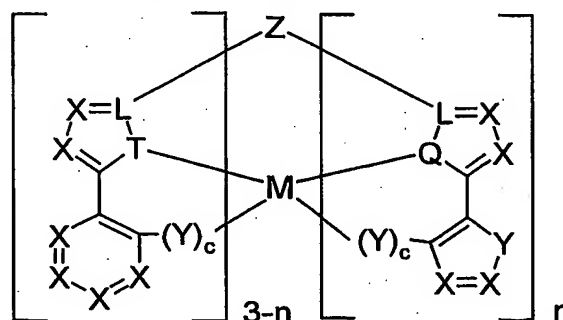
Verbindungen (19)



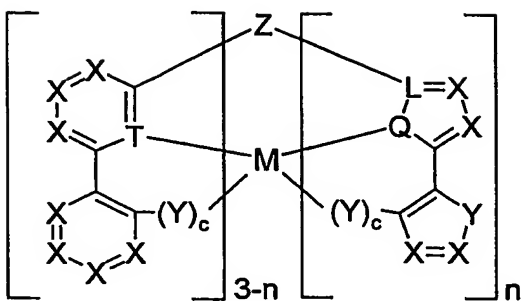
Verbindungen (20)



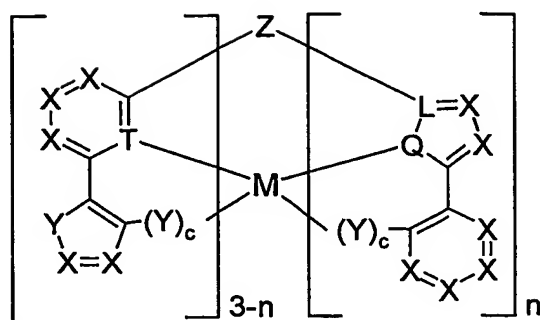
Verbindungen (17)



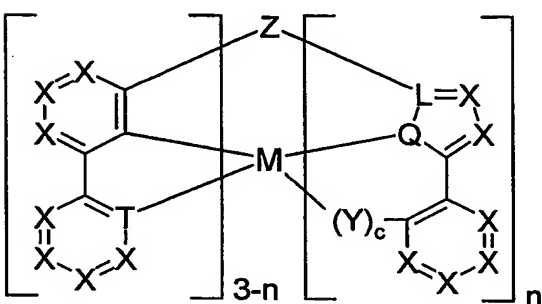
Verbindungen (18)



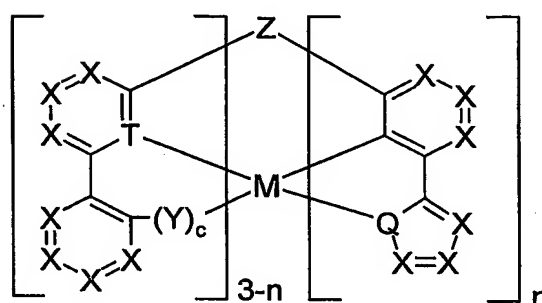
Verbindungen (15)



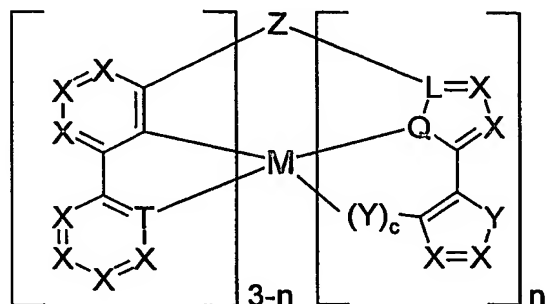
Verbindungen (16)



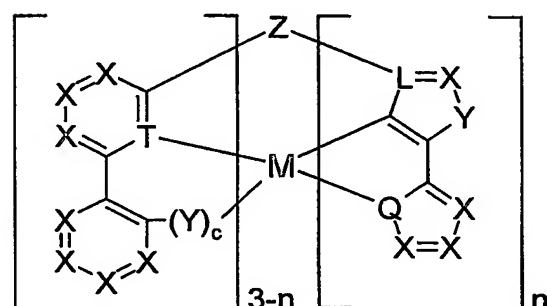
Verbindungen (21)



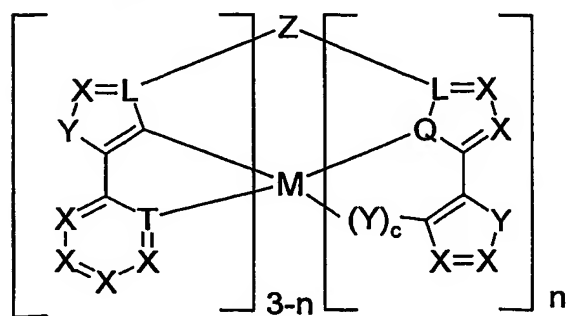
Verbindungen (22)



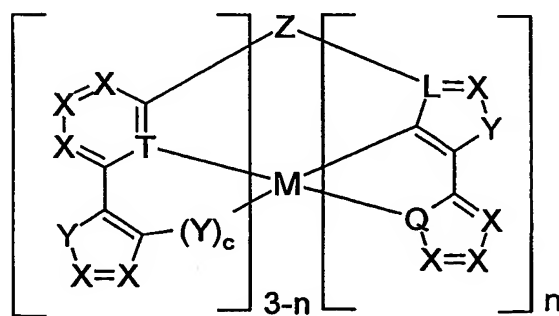
Verbindungen (23)



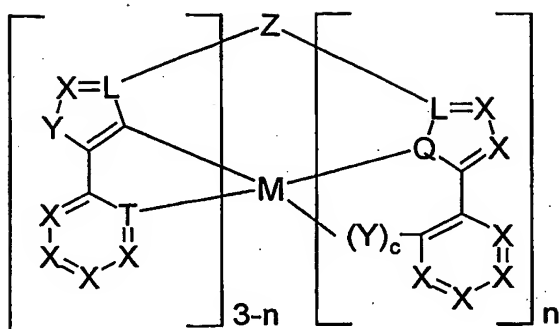
Verbindungen (24)



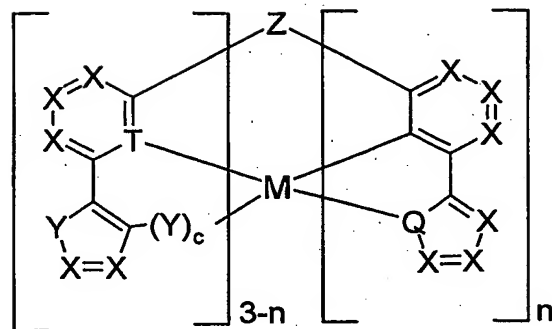
Verbindungen (27)



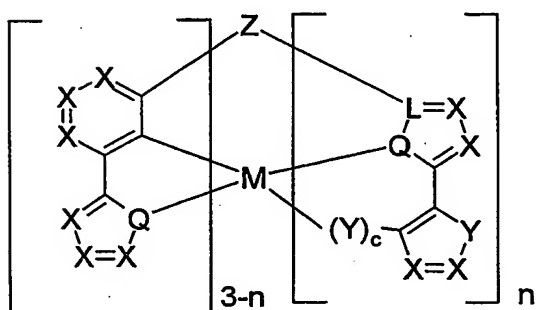
Verbindungen (28)



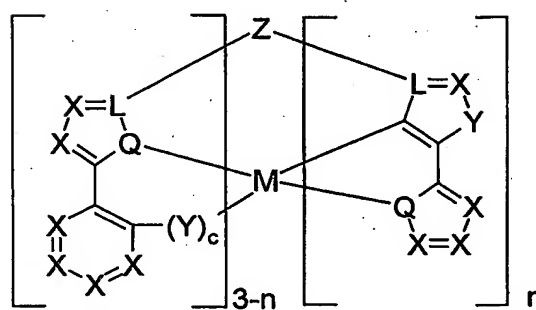
Verbindungen (25)



Verbindungen (26)



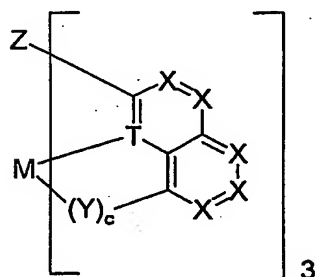
Verbindungen (29)



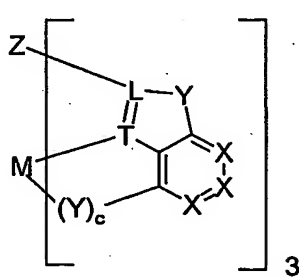
Verbindungen (30)

wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R, R¹, c und n die Bedeutungen wie in Anspruch 8 und 9 haben.

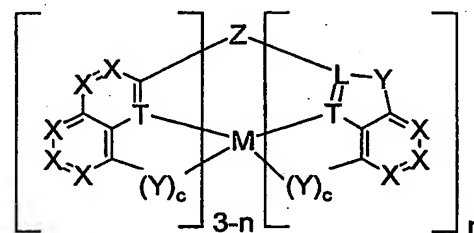
11. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, ausgewählt aus den Verbindungen (31) bis (41),



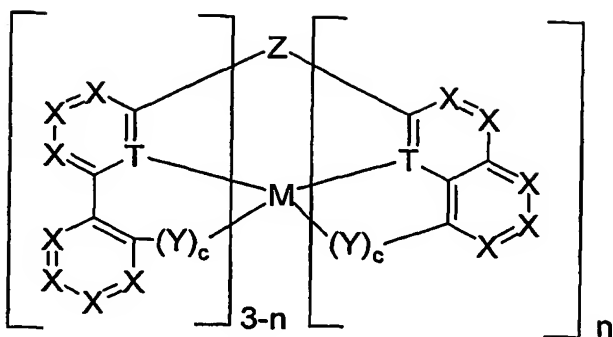
Verbindungen (31)



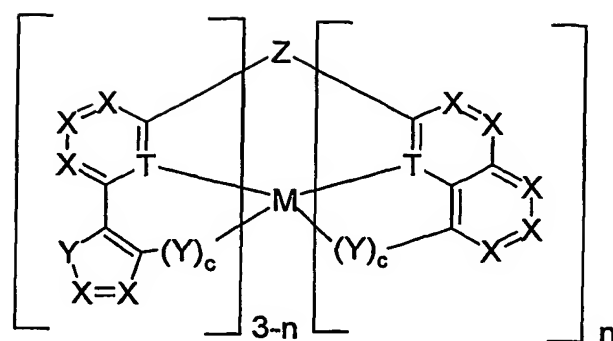
Verbindungen (32)



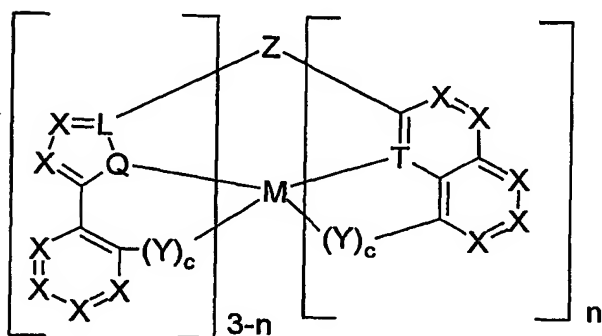
Verbindungen (33)



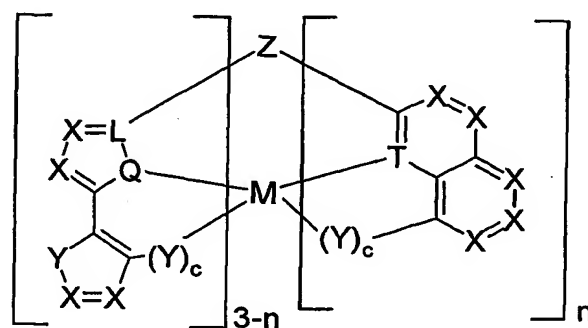
Verbindungen (34)



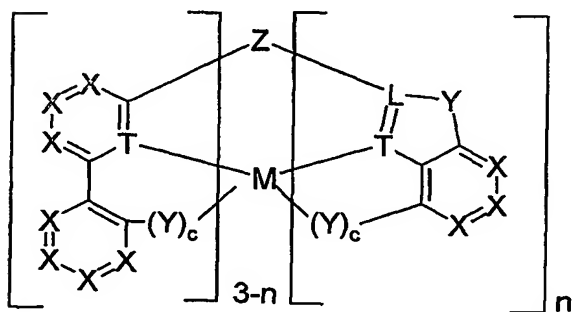
Verbindungen (35)



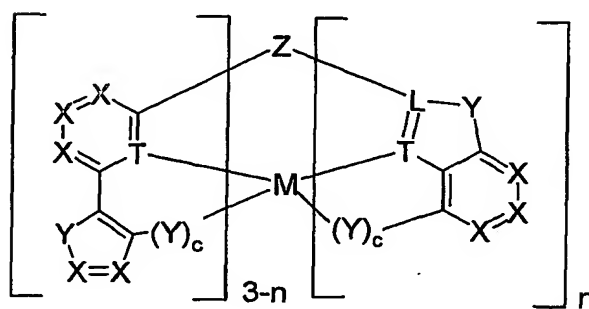
Verbindungen (36)



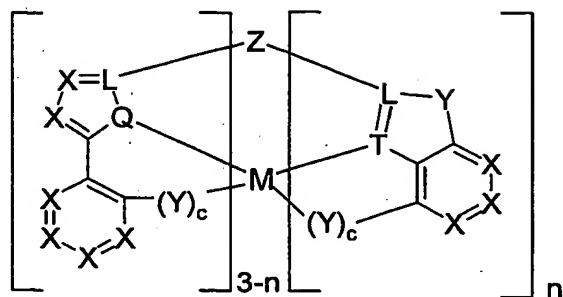
Verbindungen (37)



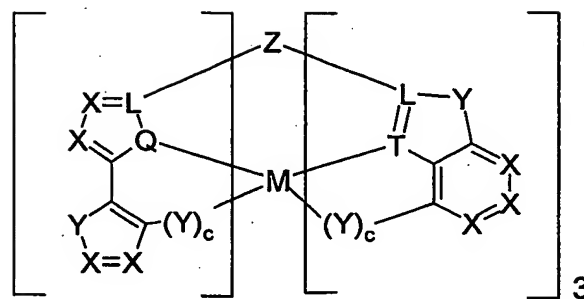
Verbindungen (38)



Verbindungen (39)



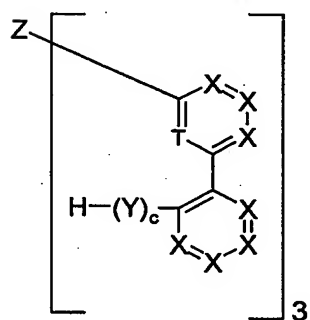
Verbindungen (40)



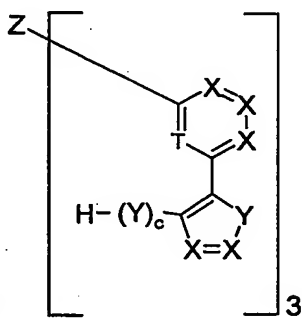
Verbindungen (41)

wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R, R¹, c und n die Bedeutungen wie in Anspruch 8 und 9 haben.

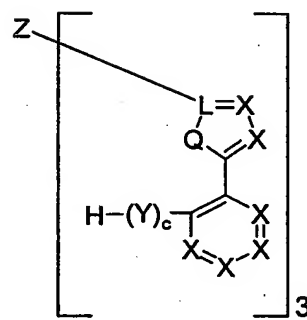
12. Verbindungen (42) bis (82),



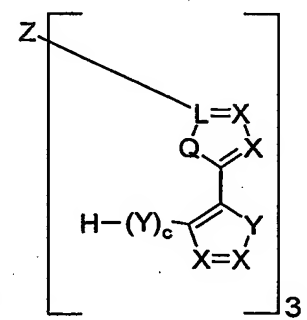
Verbindungen (42)



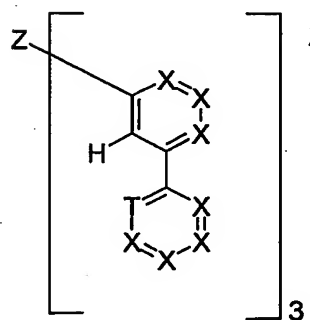
Verbindungen (43)



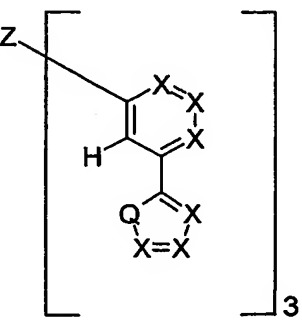
Verbindungen (44)



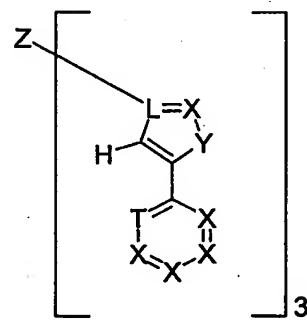
Verbindungen (45)



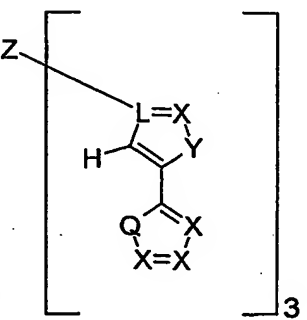
Verbindungen (46)



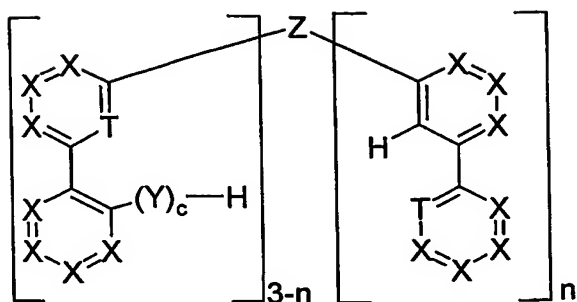
Verbindungen (47)



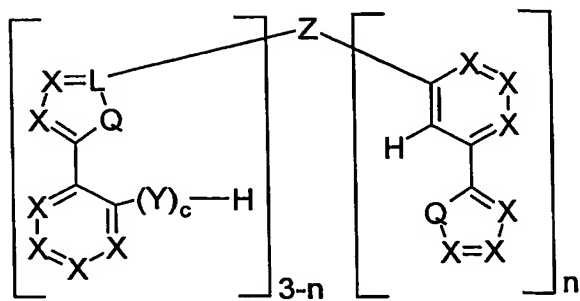
Verbindungen (48)



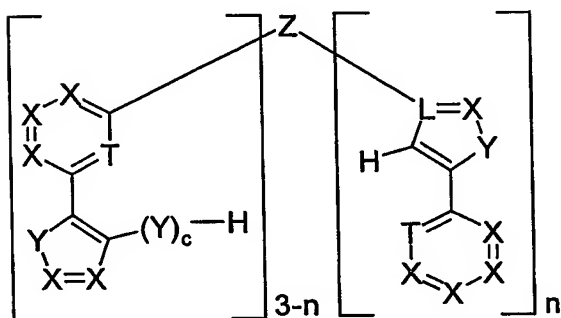
Verbindungen (49)



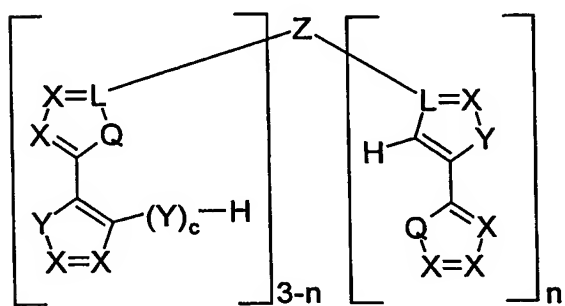
Verbindungen (50)



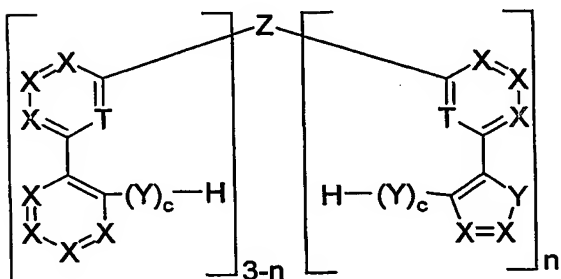
Verbindungen (51)



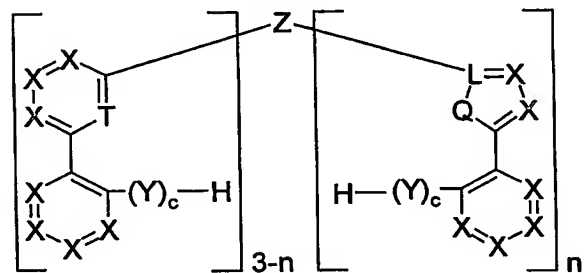
Verbindungen (52)



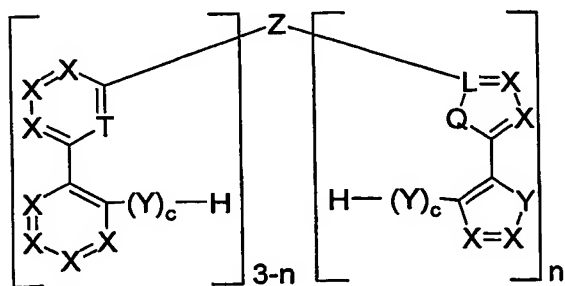
Verbindungen (53)



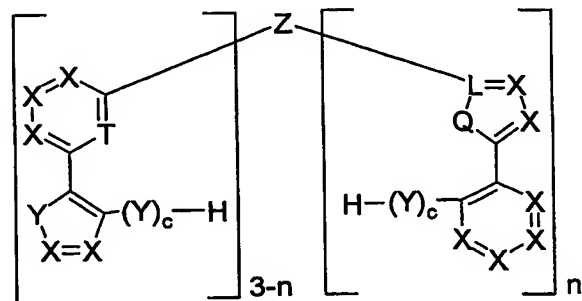
Verbindungen (54)



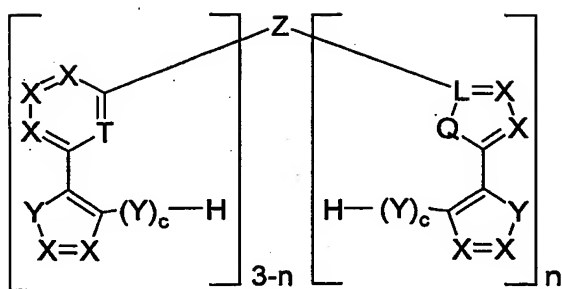
Verbindungen (55)



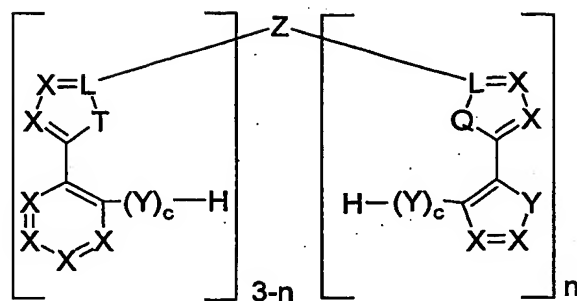
Verbindungen (56)



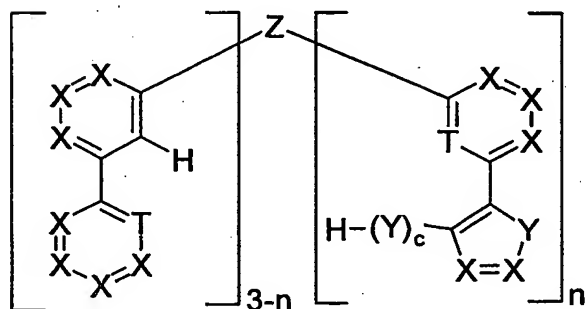
Verbindungen (57)



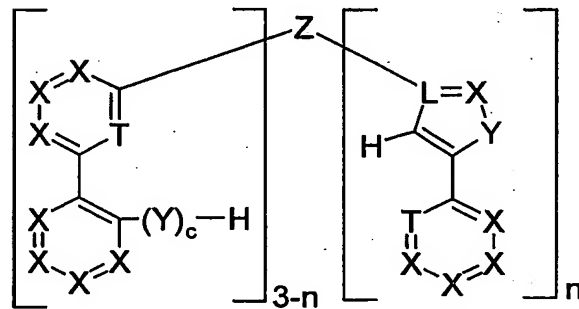
Verbindungen (58)



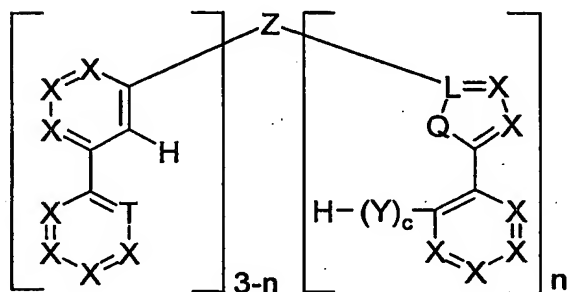
Verbindungen (59)



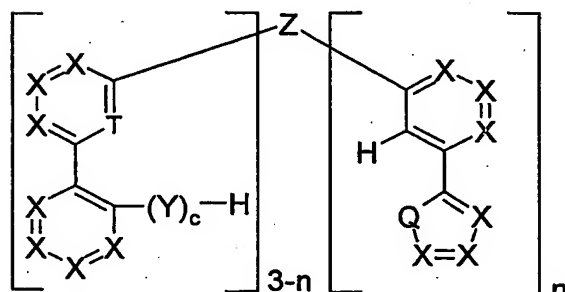
Verbindungen (60)



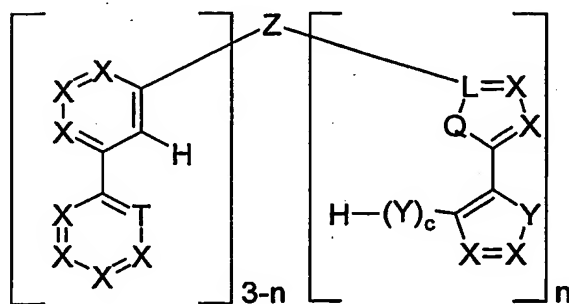
Verbindungen (61)



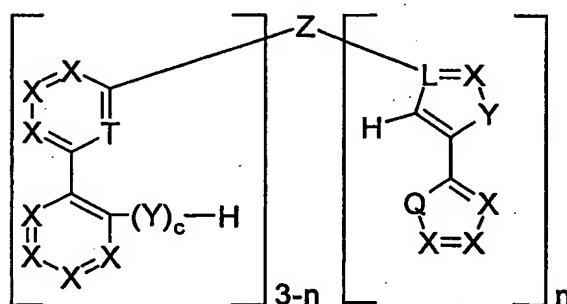
Verbindungen (62)



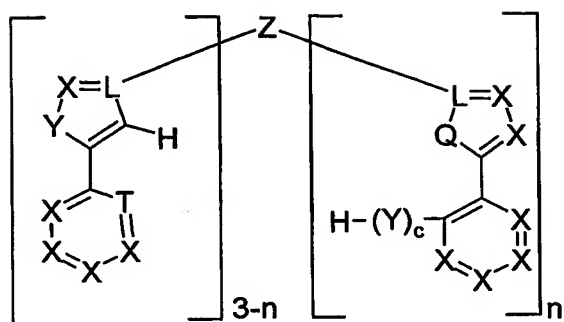
Verbindungen (63)



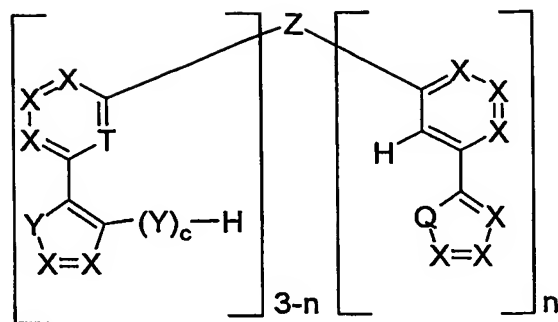
Verbindungen (64)



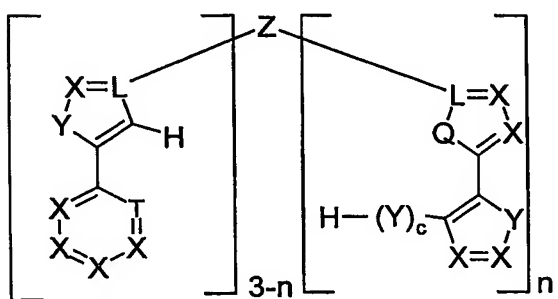
Verbindungen (65)



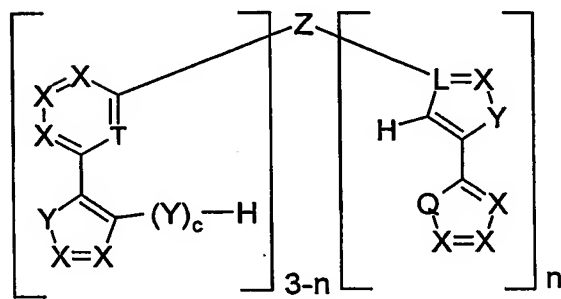
Verbindungen (66)



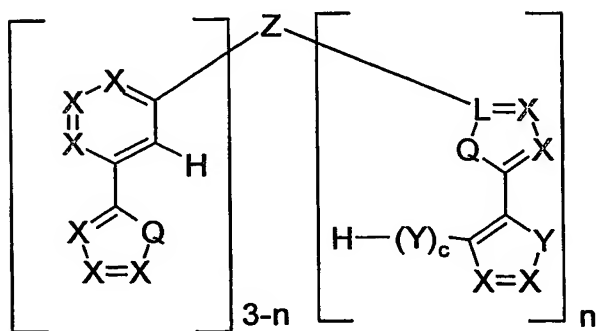
Verbindungen (67)



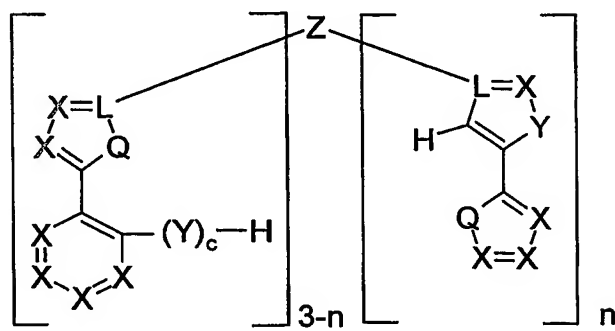
Verbindungen (68)



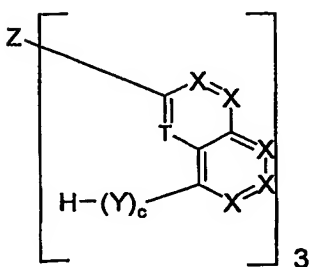
Verbindungen (69)



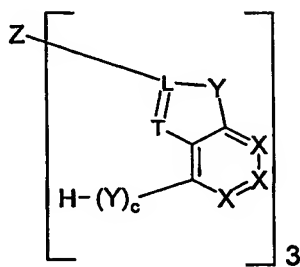
Verbindungen (70)



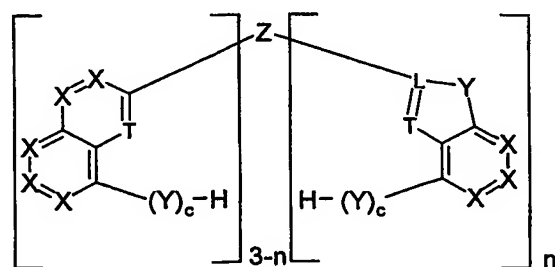
Verbindungen (71)



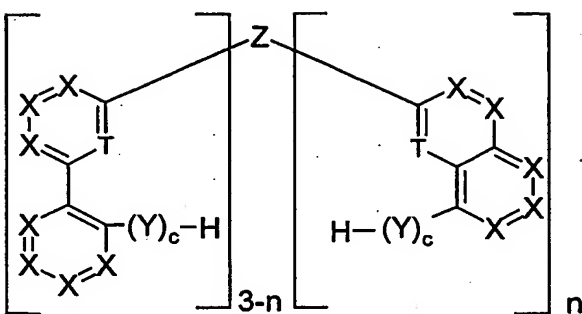
Verbindungen (72)



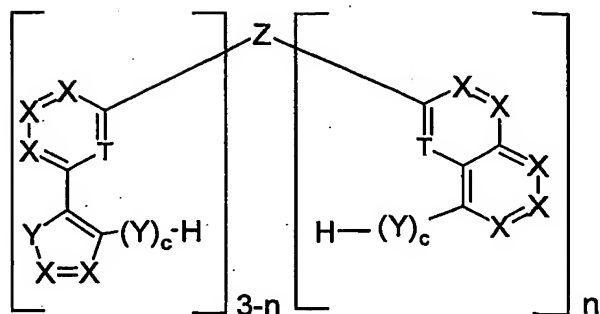
Verbindungen (73)



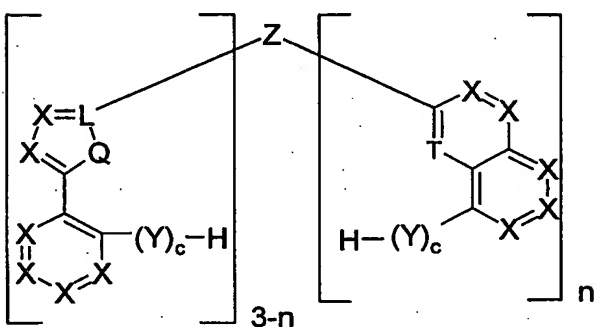
Verbindungen (74)



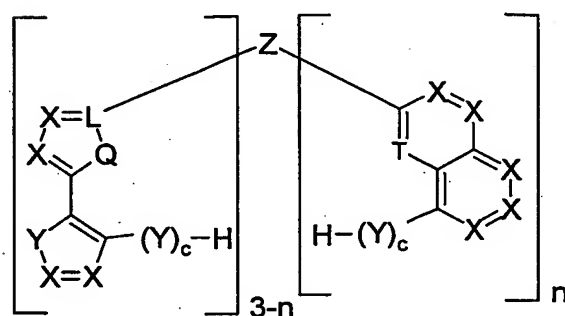
Verbindungen (75)



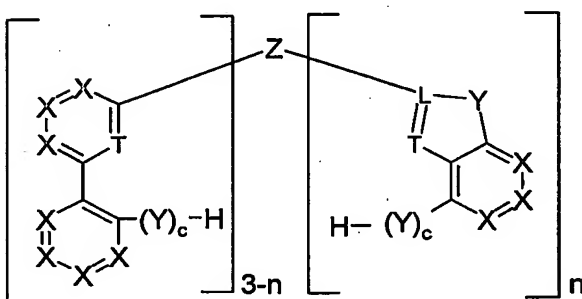
Verbindungen (76)



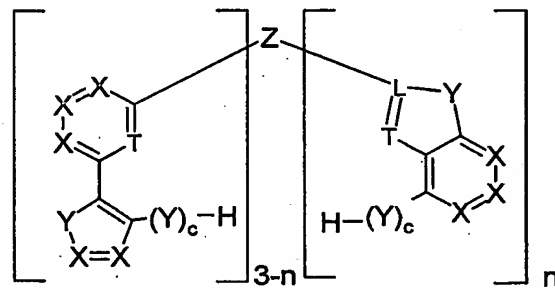
Verbindungen (77)



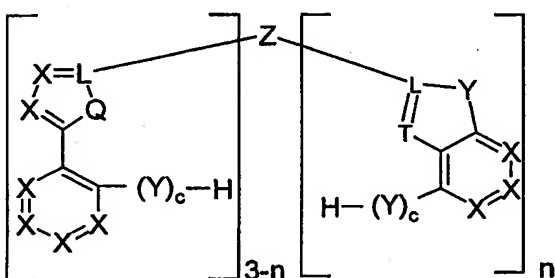
Verbindungen (78)



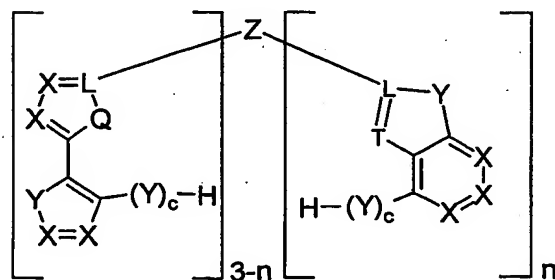
Verbindungen (79)



Verbindungen (80)



Verbindungen (81)



Verbindungen (82)

wobei die Symbole und Indizes L, Q, T, X, Y, Z, R, R¹, c und n die Bedeutungen wie in Anspruch 8 und 9 haben.

13. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol M = Al, Ga, In, Sc, Y, La, Ru, Os, Rh, Ir oder Au bedeutet.

14. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol L = C oder N bedeutet.

15. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol Q = O oder S bedeutet.

16. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol T = N bedeutet.

17. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol X = CR oder N bedeutet.

18. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol Z = B, CH, CR¹, COR¹, CF, CCl, CBr, SiR, N, P, PO, RC(CR₂)₃, RC(CR₂CR₂)₃, cis,cis-1,3,5-Cyclohexyl, RSi(CR₂)₃, RSi(CR₂CR₂)₃, N(CR₂)₃, N(C=O)₃, N(CR₂CR₂)₃ bedeutet.

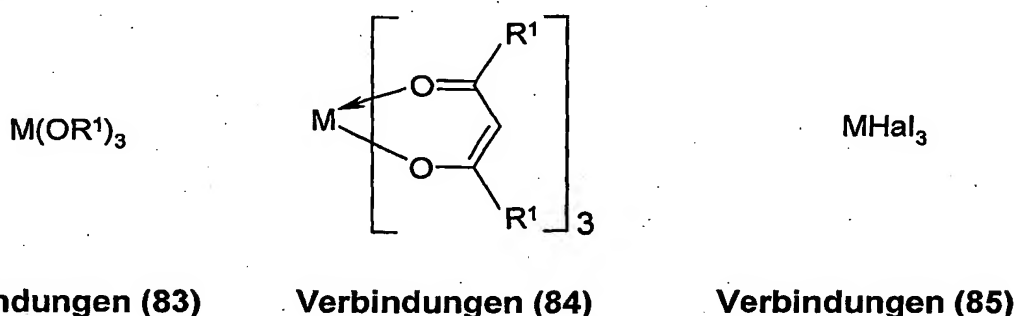
19. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol Y = O oder S bedeutet.

20. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol R = H, F, Cl, Br, I, CN eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen bedeutet, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können.

21. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das gegebenenfalls durch den oder die Rest(e) R

aufgespannte polycyclische Ringsystem Benzol, 1- bzw. 2-Naphthalin, 1-, 2- bzw. 9-Anthracen, 2-, 3- bzw. 4-Pyridin, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidin, 2-Pyrazin, 3- bzw. 4-Pyridazin, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolin, 2- bzw. 3-Pyrrol, 3-, 4- bzw. 5-Pyrazol, 2-, 4- bzw. 5-Imidazol, 2- bzw. 3-Thiophen, 2- bzw. 3-Selenophen, 2- bzw. 3-Furan, 2-(1,3,4-Oxadiazol), Indol oder Carbazol entspricht.

22. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß Anspruch 8 bis 11, durch Umsetzung der Verbindungen (42) bis (82), gemäß Anspruch 12, mit Metallalkoholaten der Formel (83), mit Metallketoketonaten der Formel (84), oder Metallhalogeniden der Formel (85),



wobei das Symbol R^1 die in Anspruch 8 angegebene Bedeutung hat und $Hal = F, Cl, Br, I$ ist.

23. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 und 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Reinheit (mittels 1H -NMR und/oder HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.

24. Konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Struktur (1) bzw. der Formel (1) bis (41) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 und 13 bis 21.

25. Konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere oder Dendrimere gemäß Anspruch 24, wobei ein oder mehrere der in Anspruch 8 definierten R eine Bindung zum Polymer oder Dendrimer darstellt.

26. Polymere gemäß Anspruch 24 und / oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-carbazole, Poly-vinylcarbazole, Polythiophene oder auch aus Copolymeren, die mehrere der hier genannten Einheiten aufweisen, ausgewählt ist.

27. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in organischen Lösemitteln löslich ist.
28. Verwendung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 und 13 bis 21 oder eines Polymers oder Dendrimers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 24 bis 27 in elektronischen Bauteilen.
29. Elektronisches Bauteil, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 und 13 bis 21 oder ein Polymer oder Dendrimer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 24 bis 27.
30. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Organische Leuchtdiode (OLED), Organische Integrierte Schaltung (O-IC), Organischen Feld-Effekt-Transistor (OFET), Organischen Dünnschichttransistor (OTFT), Organische Solarzelle (O-SC) oder Organische Laserdiode (O-Laser) handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F1/12 C07F5/00 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BODAR-HOUILLON F ET AL: "Synthesis and Luminescence Properties of a New Tripode Containing 2,2@?-Bipyrzine Subunits: The tris-'6-methyl-2,2@?-bipyrzine-2-yl)m ethyl!amine" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 36, no. 6, 6 February 1995 (1995-02-06), pages 865-868, XP004028691 ISSN: 0040-4039 page 867	1,3,5,6, 8,16-20
X	page 866; compound 5	12,14, 16-18,20
X	page 866, line 17 ----- -/--	22

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 July 2004

Date of mailing of the international search report

29/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/002393

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	XXth International Conference on Organometallic Chemistry; Corfu, July 7-12, 2002, Oral Presentations; 0109; C. Slugovc and E. Cremona "Facile Triple C-H Activation Reactions with Iridium- TpPh Complexes" XP002284929 abstract; compounds 1, 2, 3A, 3B	1-3,5,6, 8,13,14, 17,18,20
X	SLUGOVIC C. ET AL: "Generation of Heteroatom-Substituted Carbene Complexes of Iridium by Double C-H Activation of Ether and Amine Substrates" ANGEW. CHEM. INT. ED. ENGL., vol. 39, no. 12, 2000, pages 2158-2160, XP002284927 Schemes 1-3; Experimental Section	1-3,5,6, 8,12-14, 17,18,20
X	SLUGOVIC, C. ET AL.: "Investigation of the C-H Activation Potential of..." HELV. CHIM. ACTA, vol. 84, 2001, pages 2868-2883, XP002284928 Schemes 2-5 figure 4	1-3,5,6, 8,12-15, 17-20
X	HAN R ET AL: "THE TRISU3-(9-ANTHRYL)PYRAZOL-1-YLHYDROBORATO LIGAND, UTPANT: COMPOSITIONAL DISORDER BETWEEN A VACANCY AND A CHAIN OF THREE ATOMS" POLYHEDRON, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 14, no. 3, 1995, pages 387-391, XP000617745 ISSN: 0277-5387 page 389, column 2, paragraph 2 - page 391, paragraph 2	1-3,5,6, 8,12,14, 17,18, 20,21
X	RHEINGOLD A L ET AL: "HYDROTRIS(3-MESITYLPYRAZOL-1-YL)BORATE AND HYDROBIS(3-MESITYLPYRAZOL-1-YL)(5-MESITYLPYRAZOL-1-YL)BORATE: SYMMETRIC AND ASYMMETRIC LIGANDS WITH ROTATIONALLY RESTRICTED ARYL SUBSTITUENTS" INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, vol. 32, no. 16, 4 August 1993 (1993-08-04), pages 3471-3477, XP000617663 ISSN: 0020-1669 experimental section; table 1; compounds 2,3	1-3,5,6, 8,13,14, 17,18,20

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/002393

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	CLARAMUNT R M ET AL: "A multinuclear NMR study in the solid state and in solution of thallium(I) tris-(pyrazol-1-yl)borates (thallium scorpionates)" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 689, no. 2, 15 January 2004 (2004-01-15), pages 463-470, XP004484032 ISSN: 0022-328X page 463, column 1, line 1 - page 464, column 1, line 9	1-3,5,6, 8,13,14, 17,18,20
X	LOPEZ C ET AL: "An ^1H and ^{13}C NMR spectroscopic study of the structure of potassium and thallium salts of tris- and tetrakis-(pyrazol-1-yl) borates in solution. Some ^{13}C - ^1H and ^{13}C - ^{205}Tl residual coupling constants" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 503, no. 2, 15 November 1995 (1995-11-15), pages 265-276, XP004023635 ISSN: 0022-328X the whole document	1-3,5,6, 8,13,14, 17,18,20
X	PIGUET C ET AL: "Tridentate binding units as structural patterns for the design of nine-coordinate lanthanide building blocks with predetermined properties" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 303-304, May 2000 (2000-05), pages 94-103, XP004204340 ISSN: 0925-8388 Scheme 3, L10 page 97 page 96, column 2, line 11	12
X	BRINGMANN G ET AL: "The directed synthesis of axially chiral ligands, reagents, catalysts, and natural products through the 'lactone methodology'" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 661, no. 1-2, 1 November 2002 (2002-11-01), pages 49-65, XP004390945 ISSN: 0022-328X Schemata 14 und 15 : M,M,M-62; M,M,M-64 (Ti-Komplex)	1-3,5,6, 8,12-14, 17,18,20
X	BRINGMANN G ET AL: "The directed synthesis of axially chiral ligands, reagents, catalysts, and natural products through the 'lactone methodology'" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 661, no. 1-2, 1 November 2002 (2002-11-01), pages 49-65, XP004390945 ISSN: 0022-328X Schemata 14 und 15 : M,M,M-62; M,M,M-64 (Ti-Komplex)	1,3,5,6, 11,12, 14,17, 18,20,22

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/002393

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WOODGATE P D ET AL: "Synthesis of dioxazaborocines from N,N'-alkylbridged-bis(bis(2-hydroxybenzyl)aminomethyl)amines" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 595, no. 2, February 2000 (2000-02), pages 215-223, XP004187391 ISSN: 0022-328X compound 14	12
X	ULRICH G ET AL: "Phloroglucinol based podands, versatile tripodal ligands" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 43, no. 49, 2 December 2002 (2002-12-02), pages 8835-8837, XP004391846 ISSN: 0040-4039 scheme 2 page 8836, column 1, paragraph 2	1,3,5,6, 8,12,14, 16,17,20
X	GADE L H: "Transition metal complexes with polydentate amido ligands: novel structural building blocks and chemical reagents" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 661, no. 1-2, 1 November 2002 (2002-11-01), pages 85-94, XP004390947 ISSN: 0022-328X scheme 11	1-3,5,6, 8,12-14, 17,18,20
X	REEVES ZOE R ET AL: "Lanthanide complexes of a new sterically hindered potentially hexadentate podand ligand based on a tris(pyrazolyl)borate core; crystal structures, solution structures and luminescence properties" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS, CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH, GB, no. 3, 1999, pages 349-356, XP002167995 ISSN: 1472-7773 chart 1 page 350, column 2, paragraph 2	12
X	page 354, column 1, paragraph 2 - page 355, column 1, paragraph 1	1,3,5,6, 8,13,14, 16-18,20 29
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002393

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ARMAROLI N. ET AL.: "Structure and Photophysical Properties of" INORG. CHEM., vol. 38, 11 December 1999 (1999-12-11), pages 5769-5776, XP001182118 Chart 1 : L5; L6	12
X	page 5771, column 1 - page 5772, column 1; figure 3	1,3,5,6
X	'La(L5)(N03)2!! page 5771, paragraph 3	1-3,5,6, 8,13,14, 16-18,20
X	page 5733, column 2 - page 5775, column 2; figures 5,7; table 7	29
A	----- DE 101 16 962 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS) 10 October 2002 (2002-10-10) claims 16-20	23-30
X	----- CARIS C ET AL: "Synthesis and NMR Study of Two Lipophilic Iron(III) Sequestering Agents Based on 8-Hydroxyquinoline; H-bonding and Conformational Changes" TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 52, no. 13, 1 March 1996 (1996-03-01), pages 4659-4672, XP004104286 ISSN: 0040-4020 abstract; figure 1; compounds O-TRENOX, N-TRENOX	1-3,5,6
X	----- ARMAROLI ET AL: "Luminescence Properties" CHEM. PHYS. LETT, vol. 276, no. 5-6, 26 September 1997 (1997-09-26), pages 435-440, XP001182074 the whole document	1-3,5,6, 8,12-14, 16-18, 20,29

Continuation of Box II.2

Claim Nos.: ---

The early stages of the search yielded a very large number of documents which are prejudicial to novelty. This number is so large that it is not possible to identify anything in claims 1 to 21 for which protection might justifiably be sought (PCT Article 6). For this reason a meaningful search covering the full scope of the claims appears impossible. The search was therefore restricted to compounds disclosed in connection with luminescence. The compounds according to claim 12, for example, are compounds of the class known as scorpionates (see, for example, reference [1] in the category P/X document by Claramunt et al. cited in the search report); the known representatives of this class and the metal complexes thereof cannot be listed in full as it would exceed the limits of the search report.

A full search was therefore carried out in respect of claims 22 to 30. For claims 1 to 21, the search was restricted as indicated above.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

Information on patent family members

PCT/EP2004/002393

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002393

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F1/12 C07F5/00 C07F15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BODAR-HOUILLOIN F ET AL: "Synthesis and Luminescence Properties of a New Tripode Containing 2,2@?-Bipyrazine Subunits: The tris-6-methyl-2,2@?-bipyrazine-2-yl)m ethylamine" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 36, Nr. 6, 6. Februar 1995 (1995-02-06), Seiten 865-868, XP004028691 ISSN: 0040-4039 Seite 867	1,3,5,6, 8,16-20
X	Seite 866; compound 5	12,14, 16-18,20
X	Seite 866, Zeile 17	22
	----- --/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juli 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/07/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	XXth International Conference on Organometallic Chemistry; Corfu, July 7-12, 2002, Oral Presentations; 0109; C. Slugovc and E. Cremona "Facile Triple C-H Activation Reactions with Iridium- TpPh Complexes" XP002284929 Zusammenfassung; compounds 1, 2, 3A, 3B	1-3,5,6, 8,13,14, 17,18,20
X	SLUGOVIC C. ET AL: "Generation of Heteroatom-Substituted Carbene Complexes of Iridium by Double C-H Activation of Ether and Amine Substrates" ANGEW. CHEM. INT. ED. ENGL., Bd. 39, Nr. 12, 2000, Seiten 2158-2160, XP002284927 Schemes 1-3; Experimental Section	1-3,5,6, 8,12-14, 17,18,20
X	SLUGOVIC, C. ET AL.: "Investigation of the C-H Activation Potential of..." HELV. CHIM. ACTA, Bd. 84, 2001, Seiten 2868-2883, XP002284928 Schemes 2-5 Abbildung 4	1-3,5,6, 8,12-15, 17-20
X	HAN R ET AL: "THE TRISU3-(9-ANTHRYL)PYRAZOL-1-YLHYDROBORATO LIGAND, UTPANT: COMPOSITIONAL DISORDER BETWEEN A VACANCY AND A CHAIN OF THREE ATOMS" POLYHEDRON, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, Bd. 14, Nr. 3, 1995, Seiten 387-391, XP000617745 ISSN: 0277-5387 Seite 389, Spalte 2, Absatz 2 - Seite 391, Absatz 2	1-3,5,6, 8,12,14, 17,18, 20,21
X	RHEINGOLD A L ET AL: "HYDROTRIS(3-MESITYLPYRAZOL-1-YL)BORATE AND HYDROBIS(3-MESITYLPYRAZOL-1-YL)(5-MESITYLPYRAZOL-1-YL)BORATE: SYMMETRIC AND ASYMMETRIC LIGANDS WITH ROTATIONALLY RESTRICTED ARYL SUBSTITUENTS" INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, Bd. 32, Nr. 16, 4. August 1993 (1993-08-04), Seiten 3471-3477, XP000617663 ISSN: 0020-1669 experimental section; Tabelle 1; compounds 2,3	1-3,5,6, 8,13,14, 17,18,20

-/-

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
P,X	CLARAMUNT R M ET AL: "A multinuclear NMR study in the solid state and in solution of thallium(I) tris-(pyrazol-1-yl)borates (thallium scorpionates)" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 689, Nr. 2, 15. Januar 2004 (2004-01-15), Seiten 463-470, XP004484032 ISSN: 0022-328X Seite 463, Spalte 1, Zeile 1 - Seite 464, Spalte 1, Zeile 9	1-3,5,6, 8,13,14, 17,18,20
X	LOPEZ C ET AL: "An $\langle 1 \rangle$ H and $\langle 13 \rangle$ C NMR spectroscopic study of the structure of potassium and thallium salts of tris- and tetrakis-(pyrazol-1-yl) borates in solution. Some $\langle 13 \rangle$ C- $\langle 11 \rangle$ B and $\langle 13 \rangle$ C- $\langle 205 \rangle$ Tl residual coupling constants" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 503, Nr. 2, 15. November 1995 (1995-11-15), Seiten 265-276, XP004023635 ISSN: 0022-328X das ganze Dokument	1-3,5,6, 8,13,14, 17,18,20
X	PIGUET C ET AL: "Tridentate binding units as structural patterns for the design of nine-coordinate lanthanide building blocks with predetermined properties" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 303-304, Mai 2000 (2000-05), Seiten 94-103, XP004204340 ISSN: 0925-8388 Scheme 3, L10 Seite 97	12
X	Seite 96, Spalte 2, Zeile 11	1-3,5,6, 8,12-14, 17,18,20
X	BRINGMANN G ET AL: "The directed synthesis of axially chiral ligands, reagents, catalysts, and natural products through the 'lactone methodology'" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 661, Nr. 1-2, 1. November 2002 (2002-11-01), Seiten 49-65, XP004390945 ISSN: 0022-328X Schemata 14 und 15 : M,M,M-62; M,M,M-64 (Ti-Komplex)	1,3,5,6, 11,12, 14,17, 18,20,22

-/--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WOODGATE P D ET AL: "Synthesis of dioxazaborocines from N,N'-alkylbridged-bis(bis(2-hydroxybenzyl)aminomethyl)amines" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 595, Nr. 2, Februar 2000 (2000-02), Seiten 215-223, XP004187391 ISSN: 0022-328X compound 14	12
X	ULRICH G ET AL: "Phloroglucinol based podands, versatile tripodal ligands" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 43, Nr. 49, 2. Dezember 2002 (2002-12-02), Seiten 8835-8837, XP004391846 ISSN: 0040-4039 scheme 2 Seite 8836, Spalte 1, Absatz 2	1,3,5,6, 8,12,14, 16,17,20
X	GADE L H: "Transition metal complexes with polydentate amido ligands: novel structural building blocks and chemical reagents" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 661, Nr. 1-2, 1. November 2002 (2002-11-01), Seiten 85-94, XP004390947 ISSN: 0022-328X scheme 11	1-3,5,6, 8,12-14, 17,18,20
X	REEVES ZOE R ET AL: "Lanthanide complexes of a new sterically hindered potentially hexadentate podand ligand based on a tris(pyrazolyl)borate core; crystal structures, solution structures and luminescence properties" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS, CHEMICAL SOCIETY, LETCHWORTH, GB, Nr. 3, 1999, Seiten 349-356, XP002167995 ISSN: 1472-7773 chart 1 Seite 350, Spalte 2, Absatz 2	12
X	Seite 354, Spalte 1, Absatz 2 - Seite 355, Spalte 1, Absatz 1	1,3,5,6, 8,13,14, 16-18,20 29
	----- -/-	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ARMAROLI N. ET AL.: "Structure and Photophysical Properties of" INORG. CHEM., Bd. 38, 11. Dezember 1999 (1999-12-11), Seiten 5769-5776, XP001182118 Chart 1 : L5; L6	12
X	Seite 5771, Spalte 1 - Seite 5772, Spalte 1; Abbildung 3	1,3,5,6
X	'La(L5)(NO3)2!! Seite 5771, Absatz 3	1-3,5,6, 8,13,14, 16-18,20 29
X	Seite 5733, Spalte 2 - Seite 5775, Spalte 2; Abbildungen 5,7; Tabelle 7	
A	DE 101 16 962 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS) 10. Oktober 2002 (2002-10-10) Ansprüche 16-20	23-30
X	CARIS C ET AL: "Synthesis and NMR Study of Two Lipophilic Iron(III) Sequestering Agents Based on 8-Hydroxyquinoline; H-bonding and Conformational Changes" TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 52, Nr. 13, 1. März 1996 (1996-03-01), Seiten 4659-4672, XP004104286 ISSN: 0040-4020 Zusammenfassung; Abbildung 1; compounds O-TRENOX, N-TRENOX	1-3,5,6
X	ARMAROLI ET AL: "Luminescence Properties" CHEM. PHYS. LETT, Bd. 276, Nr. 5-6, 26. September 1997 (1997-09-26), Seiten 435-440, XP001182074 das ganze Dokument	1-3,5,6, 8,12-14, 16-18, 20,29

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. -
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: -

Die Recherche ergab in ihrer Anfangsphase eine sehr grosse Zahl neuheitsschädlicher Dokumente. Diese Zahl ist so gross, dass sich unmöglich feststellen lässt, für was in der Gesamtheit der Patentansprüche 1-21 eventuell nach zu Recht Schutz begehrt werden könnte (Artikel 6 PCT). Aus diesen Gründen erscheint eine sinnvolle Recherche über den gesamten Bereich der Patentansprüche unmöglich. Die Recherche wurde daher beschränkt auf Verbindungen welche in Zusammenhang mit Luminiszenz offenbart wurden. Schliesslich handelt es sich z. B. bei den Verbindungen des Anspruchs 12 um die Verbindungsklasse der "Scorpionate" (siehe z. B. Literaturhinweis 1 des zitierten PX Dokuments von Claramunt et al.) deren bekannte Vertreter ebenso wie deren Metallkomplexe unmöglich alle genannt werden können, weil dies den Rahmen eines Recherchenberichts sprengen würde.

Daher wurde die Recherche für Ansprüche 22-30 vollständig durchgeführt. Für Ansprüche 1-21 nur im oben definierten Umfang.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002393

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10116962	A	10-10-2002	DE	10116962 A1	10-10-2002
			WO	02081488 A1	17-10-2002
			EP	1379534 A1	14-01-2004
<hr/>					

THIS PAGE BLANK (USPTO)